

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年1月25日 (25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/06322 A1

(51) 国際特許分類: G03G 9/087, 15/20, 15/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/01678

(22) 国際出願日: 2000年3月17日 (17.03.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平PCT/JP99/03822
1999年7月15日 (15.07.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士通株式会社 (FUJITSU LIMITED) [JP/JP]; 〒211-8588 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村安成 (NAKA-MURA, Yasushige) [JP/JP]. 高橋 徹 (TAKAHASHI,

Toru) [JP/JP]. 綿貫恒夫 (WATANUKI, Tsuneo) [JP/JP]. 猿渡紀男 (SAWATARI, Norio) [JP/JP]. 石丸聖次郎 (ISHIMARU, Seijirou) [JP/JP]. 古瀬泰幸 (FURUSE, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒211-8588 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

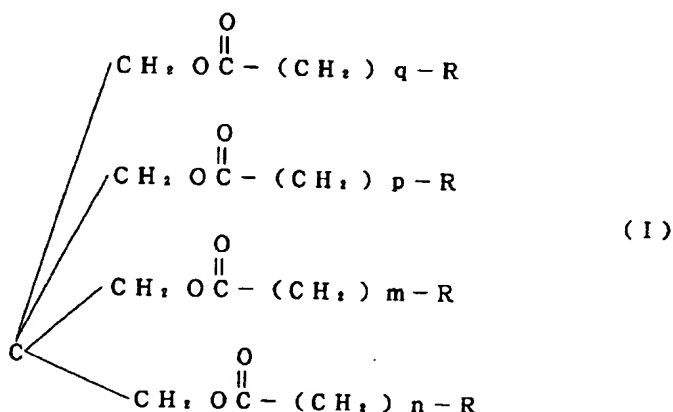
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY AND METHOD OF FORMING IMAGE

(54) 発明の名称: 電子写真用トナー及び画像形成方法



(57) Abstract: An electrophotographic toner which comprises a binder resin and a colorant and is for use in an electrophotographic process in which toner images transferred are fixed by the flash fixing method, wherein the binder resin is a polyester resin at least part of which is insoluble in chloroform, and the toner contains a polypropylene resin and a resin of the ester type represented by formula (I) (wherein p, q, m, and n each is an integer of 16 to 22; and R's may be the same or different and each represents hydrogen or C₁₋₄ alkyl). The toner fixed can have greatly improved adhesion strength, and the generation of voids during printing and the emission of smoke or offensive odor during fixing can be inhibited.

[続葉有]

WO 01/06322 A1

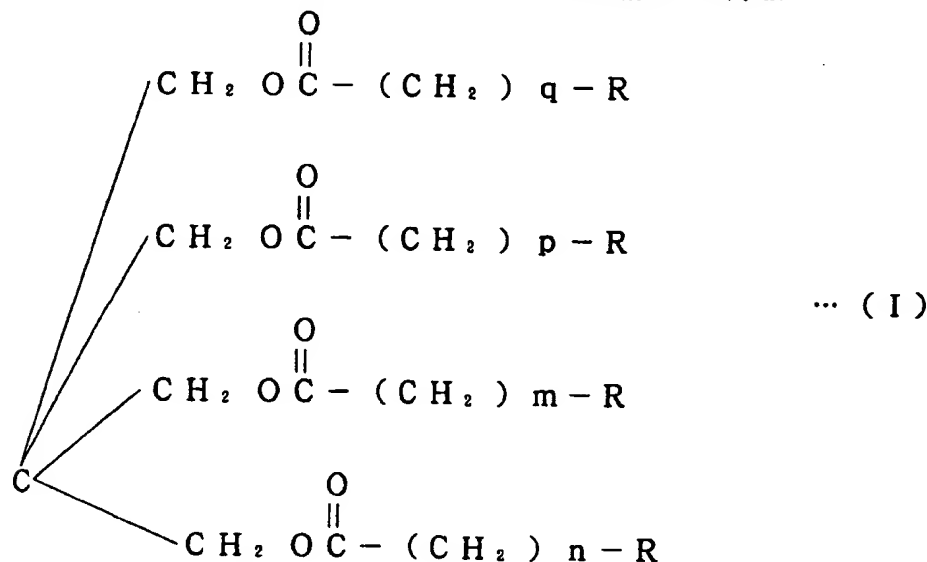
(57) 要約:

転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、前記バインダ樹脂が、少なくとも一部にクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂であり、そして

前記トナーが、

ポリプロピレン樹脂、及び

次式 (I) により表されるエステル型構造の樹脂:



(上式において、p、q、m及びnは、それぞれ、16～22の正の整数を表し、そしてRは、同一もしくは異なっているとしてもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくはは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)

を含んでいる電子写真用トナー。トナーの定着強度を大幅に向上させることができるとともに、印字におけるボイドの発生や、定着の際の発煙及び悪臭の発生を抑制することができる。

明 細 書

電子写真用トナー及び画像形成方法

技術分野

本発明は電子写真用トナーに関し、さらに詳しく述べると、電子写真方式を利用した各種のイメージング装置、例えば電子写真複写機、電子写真プリンタ、静電印刷機などにおいて現像剤として有利に使用することができる、特にフラッシュ定着方式に好適な電子写真用トナーに関する。本発明は、また、このようなトナーを使用した画像形成方法に関する。

背景技術

周知の通り、複写機、プリンタ、印刷機などで広く普及している電子写真方式は、一般的には、次のような一連の工程からなる。

- (1) 感光体の帯電、
- (2) 感光体の露光（潜像形成）、
- (3) トナーによる潜像の現像（トナー像の形成）、
- (4) トナー像の記録媒体への転写、及び
- (5) 転写されたトナー像の定着。

最終の定着工程（5）では、加熱ローラでトナーに圧力を加えながら溶融圧着させるヒートロール定着方式と、フラッシュ光などの光照射によりトナーを溶融定着させるフラッシュ定着方式とが用いられている。

ヒートロール定着方式は、トナーを高温で加圧下に定着させるため、装置を安価に提供できるという利点、また、ロールで押圧するためにトナー定着面が平滑になり、印字濃度を高くできるという利

点を有している。反面、この定着方式では、定着後の記録用紙が高温によりカールをおこし、ロール化してしまうという問題点や、定着ローラがトナーにより汚染されるので、オフセットが発生するという問題点、用紙のロール化があるので高速記録が困難であるという問題点、用紙の定着表面に糊剤がついているシール葉書などの定着が困難であるという問題点などが知られている。

これに対して、フラッシュ定着方式は、光源として使用するフラッシュランプを安価で提供するという課題はあるが、多くの注目すべき利点を備えている。典型的な利点を示すと、下記の通りである。

1) フラッシュ露光によりトナーを溶融させているので、記録用紙などと非接触でトナーを定着させることができ、よって、接触定着時に認められた画像の汚れ（オフセット現象）がなく、解像度の劣化（上下ローラ間の通過に原因する画像の広がり）もない。

2) 接触定着時に見られたような画像の汚れを防止するための設計（例えば、離型剤としてのワックスのトナーに対する添加、離型材としてのシリコンオイルの定着ローラに対する塗布など）を必要としないため、トナー及び定着設備の設計に関する自由度が大きい。

3) 使用する記録用紙の種類（例えば、材質及び厚さ）に関係なく定着が可能である。

4) 定着後の記録用紙のロール化がなく、上述のようにオフセットもないので、高速記録が可能であり、また、例えばシール葉書のような特殊な記録用紙における画像の定着が容易に可能である。

このような利点に鑑みて、フラッシュ定着方式は、通常、業務用の高速プリンタ、高速複写機などにおいて広く使用されている。

フラッシュ定着方式についてさらに説明すると、従来、いろいろ

な種類の電子写真用トナーが特にフラッシュ定着用に設計され、提案されている。例えば、特開平 5-107805 号公報（米国特許第 5,330,870 号明細書に対応）には、分解による臭い、白煙等の発生が少なく、ボイドの生成なしに定着が可能であるフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物が開示されている。この現像剤組成物は、結着樹脂として用いられるポリエステル樹脂が、酸成分中の 80 モル%以上がフタル酸系ジカルボン酸からなる酸成分と、アルコール成分中の 80 モル%以上がビスフェノール A アルキレンオキサイド付加物からなるアルコール成分から得られたものであることを特徴としている。また、特開平 7-72657 号公報には、フラッシュ定着性、環境安定性、耐ボイド性に優れた画像形成装置用トナーが開示されている。このトナーは、必須構成成分として使用されるポリエステルポリマーの分子量分布が複数の分子量ピークを有していることを特徴としている。同様なトナーは、特開平 8-123070 号公報にも開示されている。このフラッシュ定着用トナーは、トナーの必須構成成分として、ポリエステルとポリエーテルを含むかもしくはポリエーテルで変成したポリエステルを含むことを特徴としている。さらに、特開平 8-87128 号公報には、フラッシュ定着性と耐ボイド性を両立し、かつ低定着臭のフラッシュ定着用トナーが開示されている。このトナーは、架橋成分としてトリメリト酸とエピービス型エポキシを併用した架橋型ポリエステル樹脂をトナーバインダとして含み、かつその樹脂の数平均分子量が 2,000～4,000 であり、重量平均分子量と数平均分子量の比が 1.0～2.5 の範囲にあることを特徴としている。

上記からも理解されるように、フラッシュ定着用トナーにおいては、フラッシュ定着性と耐ボイド性を両立し、あわせて定着時に発生する臭いをなくするかもしくは少なくとも低減することが重要で

あるので、従来のトナーでは、これらの課題を解決するため、バインダ樹脂として使用するポリエステル樹脂の組成の改善を図っている。

フラッシュ定着性の改善のため、クロロホルム不溶分のない低粘度のポリエステル樹脂からなるトナーを用いることも知られている。しかし、このようなトナーを使用した場合には、フラッシュ定着に特有の「ボイド」と呼ばれる印字の白抜け（微細な白色斑点模様）が発生してしまうという問題がある。また、フラッシュ定着方式は、フラッシュ露光時、トナー表面の温度を500℃にも高めてしまうので、トナー中に昇華しやすい低分子量の成分が混入していると、その成分が飛散してプリンタ装置内を汚染したり、付属の脱煙脱臭フィルタの目詰まりを引き起こすという問題がある。また、従来のプリンタ装置では、活性炭を主成分とする脱煙脱臭フィルタを定着部近傍に取り付け、煙の除去を行っているが、現在入手可能なフィルタの寿命は短く、しばしば新品のフィルタと交換することが必要である。さらに、フラッシュ定着用トナーでは、現像剤の安定化や低コスト化の観点から、トナー製造時の粉碎効率の向上や、特にトナーにキャリアを併用する場合には、そのキャリアへのフィルミングの防止も求められている。実際、キャリアへのトナーのフィルミングを防止できれば、長期にわたって安定な現像剤を提供することができる。

発明の開示

本発明の1つの目的は、したがって、特にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスにおいて使用可能であって、トナーの定着強度の大幅な向上を実現するとともに、フラッシュ定着に特有のボイドの発生や、定着の際の発煙及び悪臭の発生を抑制することが

でき、トナー成分の昇華によるプリンタ装置の汚染や脱煙脱臭フィルタの目詰まりがなく、効率良く安定して製造でき、また、キャリアへのフィルミングがなく、長期にわたって安定な現像剤を提供できるような電子写真用トナーを提供することにある。

本発明のもう 1 つの目的は、上記したような電子写真用トナーの優れた作用効果を十二分に発揮させることのできる画像形成方法を提供することにある。

本発明の上記した目的及びその他の目的は、以下の詳細な説明から容易に理解することができるであろう。

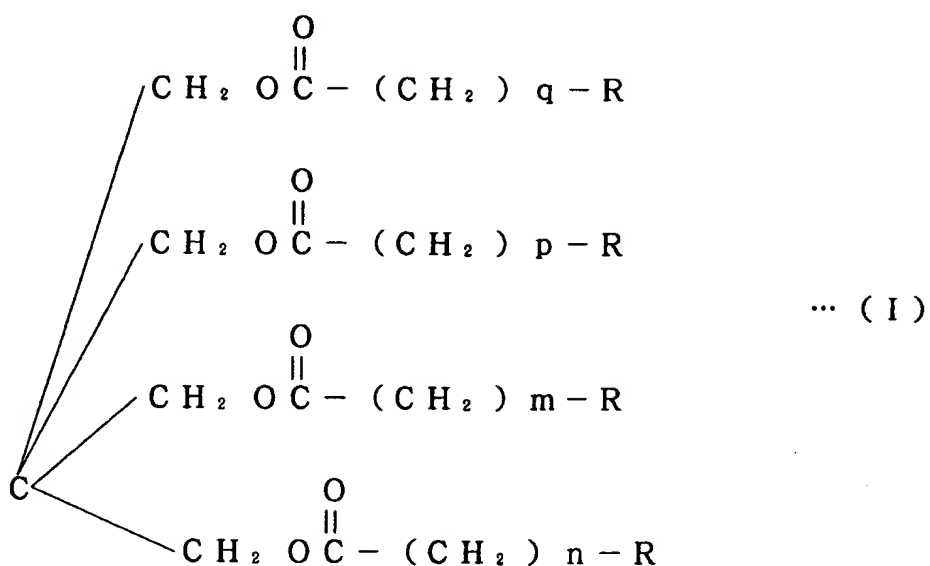
本発明は、その 1 つの面において、転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、

前記バインダ樹脂が、少なくとも一部にクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂であり、そして

前記トナーが、

ポリプロピレン樹脂、及び

次式 (I) により表されるエステル型構造の樹脂：

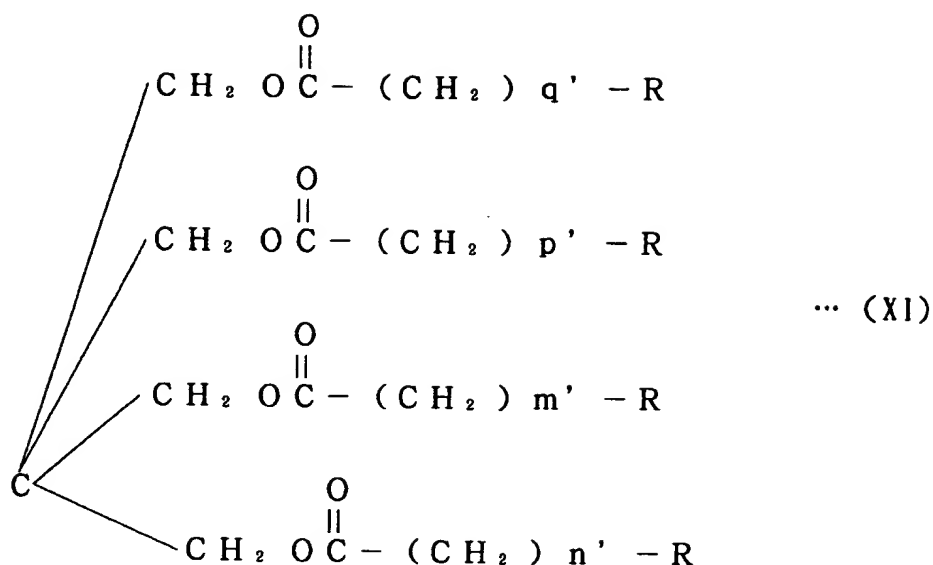


(上式において、p、q、m及びnは、それぞれ、16～22の正の整数を表し、そしてRは、同一もしくは異なってもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)

を含んでいることを特徴とする電子写真用トナーを提供する。

また、本発明は、そのもう1つの面において、転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、

前記バインダ樹脂が、次式(XI)により表されるエステル成分：



(上式において、 p' 、 q' 、 m' 及び n' は、それぞれ、16～30の正の整数を表し、そしてRは、同一もしくは異なっているもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂であり、そして

前記トナーが、必要に応じて、前式(XI)により表されるエステル型構造の樹脂を含んでいることを特徴とする電子写真用トナーを提供する。

さらに、本発明は、そのもう1つの面において、転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、

前記バインダ樹脂が、前式(XI)により表されるエステル成分(式中、R、 p' 、 q' 、 m' 及び n' は、それぞれ、前記定義に同じである)を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂であり、かつ

前記ポリエステル樹脂において、前記エステル成分(XI)を10

重量%以上の量で含有する樹脂が少なくとも含まれ、そして

前記トナーが、必要に応じて、前式 (XI) により表されるエステル型構造の樹脂を含んでいることを特徴とする電子写真用トナーを提供する。

さらにまた、本発明は、そのもう1つの面において、画像露光による静電潜像の形成、静電潜像の現像による可視化、可視化された画像の記録媒体への転写及び転写された画像の定着の各工程を含む電子写真法により画像を形成する方法において、

前記静電潜像の現像工程において、本発明による電子写真用トナーを含む現像剤を使用し、かつ

前記現像剤の使用により可視化されたトナー画像を前記記録媒体に転写した後に定着する工程において、トナー定着方式として、フラッシュ定着方式を使用することを特徴とする画像形成方法を提供する。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明で使用される、前式 (I) により表されるエステル型構造の樹脂の、分子量とイオン化効率の関係をプロットしたグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、フラッシュ定着方式に好適であって、トナーの定着強度を大幅に向上させることができるとともに、フラッシュ定着に特有のボイドの発生を抑え（すなわち、耐ボイド性があり）、トナーの組成に原因した定着時の発煙やそれに伴う悪臭を発生がなく、しかも、トナー成分の昇華による装置の汚染やフィルタの目詰まりがない、従来にはない電子写真用トナーを開発すべく鋭意研究し

た結果、前記したように、

(1) 特定のポリエステル樹脂からなるバインダ樹脂を、ポリプロピレン樹脂及び前式 (I) により表される特定のエステル型構造の樹脂と組み合わせて使用すること、

(2) 特定のエステル成分を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂からなるバインダ樹脂を使用すること、

(3) 特定のエステル成分を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂からなるバインダ樹脂を、前記エステル成分を濃縮された量で含有する樹脂と組み合わせて使用すること、

が有効であるという知見を得、本発明を完成した。なお、本発明の容易な理解のため、以下、上記 (1) のような構成を有するトナーは、「本発明の第 1 のトナー」と呼び、上記 (2) のような構成を有するトナーは、「本発明の第 2 のトナー」と呼び、そして上記 (3) のような構成を有するトナーは、「本発明の第 3 のトナー」と呼ぶことにする。また、説明の簡略化のため、第 1、第 2 及び第 3 のトナーにおいて共通的な事項は、それが共通することのみを示して、繰り返して説明しないこととする。

本発明による電子写真用トナーは、基本的に、電子写真法において従来より用いられているトナーと同様な組成とすることができる。すなわち、本発明のトナーは、少なくとも、バインダ樹脂と、着色剤とを含むようにして構成される。なお、「エステル型構造の樹脂」とは、それを本願明細書において使用する場合、前式 (I) 又は前式 (XI) の樹脂を指す。また、本発明の第 2 及び第 3 のトナーにおいて、バインダ樹脂として使用されるポリエステル樹脂は、上記したように、エステル成分を含み、クロロホルム不溶分を有する

樹脂であるが、短縮して「エステル成分・クロロホルム不溶分含有樹脂」と呼ぶことにする。

本発明による電子写真用トナー（第1のトナー）において、バインダ樹脂として使用されるポリエステル樹脂は、その構造の少なくとも一部にクロロホルム不溶分を有することが必須である。これは、トナーの定着時、バインダ樹脂に含まれるクロロホルム不溶分がボイドの形成を効果的に防止できるからである。なお、このクロロホルム不溶分は、ポリエステル樹脂の原料成分に由来している。

他の樹脂成分との関係もあるが、クロロホルム不溶分含有のポリエステル樹脂は、トナー中においていろいろな量で使うことができる。かかるポリエステル樹脂の使用量は、通常、トナーの全量を基準にしたクロロホルム不溶分の量で規定することができる。ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分は、通常、トナーの全量を基準にして3～20重量%の範囲で含まれるのが好ましく、さらに好ましくは3～10重量%の範囲である。このクロロホルム不溶分の含有量が3重量%を下回ると、トナーが低粘度となってボイドが発生しやすくなり、反対に20重量%を上回ると、トナーと記録媒体（例えば、記録用紙）との密着性やトナーどうしの密着性がともに阻害されることとなる。なお、本発明では、トナーの定着強度を特に

（1）トナーと記録用紙の密着性、及び

（2）トナーどうしの密着性

によって評価しており、また、トナーと記録用紙の密着性及びトナーどうしの密着性は、それぞれ、定着画像の粘着テープによる剝離試験及び定着画像の粘着テープによる擦り試験によって測定している。

バインダ樹脂としてのポリエステル樹脂は、その構造の少なくとも

も一部にクロロホルム不溶分を含有するという制限はあるが、その他の点においては汎用のポリエステル樹脂に同じであることができる。適当なクロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂は、例えば、少なくとも、酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸又はその混合物を使用し、アルコール成分としてビスフェノールAのエチレン又はプロピレン付加物を使用し、かつ架橋剤成分としてトリメリト酸を使用して、これらのモノマー成分の重合により形成されたポリエステル樹脂である。また、このポリエステル樹脂は、通常、60℃以上のガラス転移温度(T_g)を有していて、トナーとしたときには58℃以上のT_gを示すものであることが望ましい。これは、トナーのT_gが58℃を下回ると、運送の途中にさらされる高温度環境下で固化を生じる可能性があるからである。

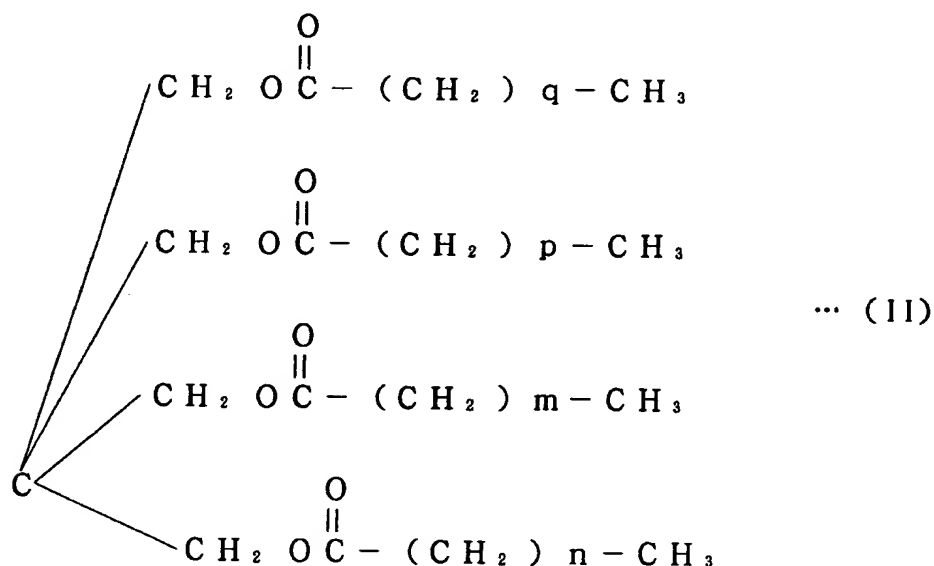
本発明の第1のトナーにおいてバインダ樹脂と一緒に使用されるポリプロピレン樹脂は、本発明の作用効果に対して悪影響を及ぼすことがない限り、特に限定されるものではない。このポリプロピレン樹脂は、通常、5,000以上の数平均分子量を有していることが好ましい。これは、もしもポリプロピレン樹脂の分子量が5,000を下回ると、定着時に容易に昇華してしまうので、フラッシュ定着方式に使用することができないからである。

他の樹脂成分との関係もあるが、ポリプロピレン樹脂は、第1のトナー中においていろいろな量で使用するができるというものの、通常、トナーの全量を基準にして0.1～5重量%の範囲で使用するのが好ましく、さらに好ましくは1～3重量%の範囲である。このポリプロピレン樹脂の含有量が0.1重量%を下回ると、耐剥離性やトナー粉碎性の向上を達成することができるが、耐擦り性を向上させることができなくなり、反対に5重量%を上回ると、昇華が顕著となるので、装置の汚染やフィルタの目詰まりといった問

題が引き起こされる。

本発明の第1のトナーにおいてバインダ樹脂及びポリプロピレン樹脂と一緒に使用される前式(I)のエステル型構造の樹脂は、その一般式(I)で規定される範囲内において種々の樹脂を包含する。なかんずく、式中のRがすべて同じでありかつメチル基又はエチル基を表すような樹脂を有利に使用することができる。特に有利に使用することのできるエステル型構造の樹脂は、次式(II)により表されかつその重量

平均分子量が1,350～1,450の範囲にある樹脂である。



上式において、p、q、m及びnは、それぞれ、前記定義に同じである。このようなエステル型構造の樹脂(II)において、その分子量が1,350を下回ると(すなわち、不純物としての樹脂が含まれると)、フィルタの目詰まりが発生しやすくなる。これは、本発明で使用されるエステル型構造の樹脂(I)の場合、不純物による分子量差によってもフィルタの目詰まりを生じる傾向にあるからである。

上記したようなエステル型構造の樹脂(I)は、第1のトナー中

においていろいろな量で使うことができるというものの、通常、トナーの全量を基準にして0.5～15重量%の範囲で使うのが好ましく、さらに好ましくは1～5重量%の範囲である。このエステル型構造の樹脂(I)の含有量が0.5重量%を下回ると、樹脂そのものには定着性の向上効果があるにもかかわらず、満足し得る定着性の向上を得ることができず、反対に15重量%を上回ると、トナーの粉碎性の低下やフィルタの目詰まりが発生する。

また、エステル型構造の樹脂(I)は、質量分析により分子量分布を測定した場合に、1,200～1,500の分子量を有する樹脂が主成分を構成し、その範囲に1つのピークを有し、かつ1,420～1,430の分子量を有する高分子量の樹脂がイオン化効率で全体の45%以上であり、そして1,350以下の分子量を有する低分子量の樹脂が10%以下であることが望ましい。これは、エステル型構造の樹脂(I)は、不純物に起因して低分子量の樹脂が混入すると、分子量差によってフィルタの目詰まりを起こしやすく、また、分子量で1,350以下の不純物が入ってもフィルタの目詰まりを起こしやすくなるからである。ここで、エステル型構造の樹脂(I)は、ペンタエリスリトールとテトラエルカ酸エステルの反応生成物を主成分としているが、テトラエルカ酸エステルには不純物として炭素(C)原子の多い分子とC原子の少ない分子とが混在しているため、若干の分子量分布をもつものと考察される。

下記の第1表及び添付の第1図は、上記したエステル型構造の樹脂(II)ならびにその他の同様なエステル型構造の樹脂(III)及び樹脂(IV)の分子量分布を質量分析装置(日本電子製、商品名「SX102A」)を使用して、ピーク高の比率から求めた結果をまとめたものである。

第 1 表

分子量 (Mw)	エステル型構造の樹脂		
	(Ⅱ)	(Ⅲ)	(Ⅳ)
1286	0	1	4
1314	0	4	6
1342	4	5	10
1370	10	10	16
1398	14	27	25
1426	60	46	35
1454	10	6	3
1482	2	1	1
計	100	100	100

本発明の第 1 のトナーは、上記したように、クロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂及びエステル型構造の樹脂 (Ⅰ) をそれぞれ上記したような量比で含有していることが好ましい。そのように組み合わせた樹脂をトナーに対して添加することによって、上記したようなそれぞれの樹脂成分の作用効果が相乗的に組み合わさることの結果、定着性の向上、ボイドの低減、装置汚染やフィルタの目詰まりの低減、トナー製造の際の粉碎効率の向上などを同時に実現することができる。

本発明の第 1 のトナーは、最終的に得られるトナーの特性 (使用時の特性も含む) において優れた作用効果が期待でき、かついかなる悪影響を生じない限りにおいて、上記した 3 種類の樹脂の組み合わせに追加して、任意のバインダ樹脂 (汎用のバインダ樹脂) を含んでいてもよい。適当な追加のバインダ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリエーテルポリオール樹脂、シリコン樹脂、ス

チレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。なお、このような追加のバインダ樹脂の配合量は、その量が多すぎると得られるトナーの本来の特性が悪影響を受けるので、最高でも、バインダ樹脂の全量を基準にして20～30重量%程度であることが好ましい。

さらに、上記したバインダ樹脂との関連において説明すると、本発明の第1のトナーは、通常、それに含まれるバインダ樹脂のガラス転移温度(Tg)が60℃以上であることが好ましく、バインダ樹脂及びその他のトナー成分を配合してトナーとした場合には58℃以上であることが好ましい。これは、トナーのTgが58℃を下回ると、製造後において、例えば運送の途中でさらされる高温の影響で、固化してしまう可能性があるからである。

本発明の第1のトナーにおいてバインダ樹脂中に分散せしめられるべき着色剤は、多くの公知な染料及び顔料を包含し、トナーにおいて所望とされる色調に応じて任意に選択して使用することができる。以下に列挙するものは、本発明の実施において使用するのに好ましい染料及び顔料の一例である。

従来公知の方法、例えばサーマルブラック法、アセチレンブラック法、チャンネルブラック法、ランプブラック法などによって調製することのできる各種のカーボンブラック、例えばランプブラック(C. I. No. 77266)、カーボンブラックの表面を樹脂被覆したグラフト化カーボンブラック、例えば鉄黒等の無機顔料、有彩色の染料又は顔料、例えば、モノアゾ系赤色顔料、ジスアゾ系黄色顔料、キナクリドン系マゼンタ顔料、アントラキノン染料、ニグロシン染料、第4級アンモニウム塩系の染料、モノアゾ系の金属錯

塩染料など。このような染料又は顔料のいくつかの例をカラーインデックス番号を参照して記載すると、次の通りである：アニリンブルー（C. I. No. 50405）、カルコオイルブルー（C. I. No. Azoic Blue 3）、クロムイエロー（C. I. No. 14090）、ウルトラマリーナブルー（C. I. No. 77103）、デュボンオイルレッド（C. I. No. 26105）、キノリンイエロー（C. I. No. 47005）、メチレンブルークロライド（C. I. No. 52015）、フタロシアニンブルー（C. I. No. 74160）、マラカイトグリーンオキサレート（C. I. No. 42000）、ローズベンガル（C. I. No. 45435）。

上記したような染料及び顔料は、単独で使用してもよく、さもなければ、所望とするトナーの色調を得るために任意に混合して使用してもよい。上記したような着色剤のトナー中の含有量は、所望とする着色効果などに応じて広く変更することができるというものの、通常、最も良好なトナー特性を得るため、すなわち、印字の着色力、トナーの形状安定性、トナーの飛散などを考慮した場合、トナーの全量を基準にして0.1～20重量%の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは、0.5～10重量%の範囲である。

本発明の第1のトナーは、上記したバインダ樹脂、着色剤などに加えて、各種の添加剤を含んでもよい。例えば、本発明のトナーは、そのトナーの流動性の向上などの目的のために、各種の無機の微粒子を外添剤として含んでもよい。本発明で外添剤として使用し得る無機の微粒子は、通常、1次粒子径が5 nm～2 μ mの範囲のものであり、さらに好ましくは5～500 nmの範囲のものである。また、この無機の微粒子の表面積は、それをBET法による比表面積で表すと、20～500 m^2/g の範囲であるのが好ましい。

本発明の実施において適当な無機の微粒子の例は、以下に列举するものに限定されるわけではないけれども、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、けい砂、クレー、雲母、けい灰石、けいそう土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化硅素、窒化硅素などを包含する。とりわけ、シリカの微粉末を有利に使用することができる。

上記したような無機の微粒子は、トナーに対していろいろな量で外添して使用することができるというものの、通常、トナーの全量を基準にして0.01～5.0重量%の範囲で使用するのが好ましく、さらに好ましくは0.01～2.0重量%の範囲である。

また、本発明のトナーでは、必要に応じて、上記した無機の外添剤に加えて、その他の常用の外添剤、例えば、フッ素微粒子等、あるいは樹脂粒子、例えばアクリル微粒子等、も使用してもよい。

さらに、本発明の第1のトナーは、トナーの帯電特性を制御する目的で、この技術分野において常用の電荷制御剤を有していてもよい。適当な電荷制御剤としては、例えば、正帯電トナーにはニグロシン染料、脂肪酸金属塩、第4アンモニウム塩などの電子供与性物質を、負帯電トナーにはアゾ系含金属染料、塩素化パラフィン、塩素化ポリエステルなどの電子受容性物質を、それぞれ挙げることができる。

さらにまた、本発明の電子写真用トナーには、離型剤あるいはオフセット防止剤として、各種の汎用のワックス、例えば低分子量のポリプロピレンあるいはポリエチレンワックス、カルナバワックス、モンタンワックス、アマイドワックスなどを使用することができ

る。なお、本発明のトナーを特にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスに使用する予定であるならば、フラッシュ定着時の昇華によってフィルタの目詰まりが発生するのを回避するため、ポリプロピレンワックスを使用するのが有利である。

以上に記載した第1のトナーの説明をまとめると、本発明の実施において、上記したようなトナー成分は、一般的に、トナーの全量を基準にして、下記の組成比：

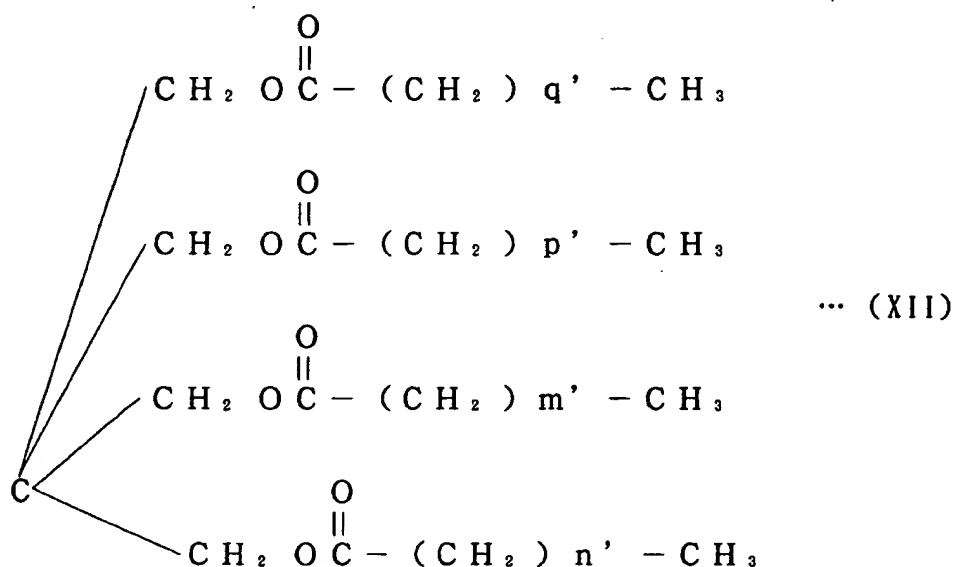
クロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂	50～95重量%
ポリプロピレン樹脂	0.1～5重量%
エステル型構造の樹脂	0.5～15重量%
着色剤	0.1～20重量%
電荷制御剤	1～5重量%
ワックス	0～5重量%
外添剤	0～5重量%

で 사용할 ことができる。これらのトナー成分は、必要に応じて、上記した範囲よりも多くても、さもなければ少なくともよい。

本発明による電子写真用トナーは、上記した第1のトナーに追加して、第2及び第3のトナーも包含する。本発明の第2及び第3のトナーは、先にすでに説明したように、バインダ樹脂に、前式(XI)により表されるエステル成分を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂を使用している。本発明のこれらのトナーでは、このような特定のエステル成分・クロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂をバインダ樹脂の構成員として使用することで、高定着性及び耐ボイド性を両立している。また、このような特定のポリエステル樹脂に追加して、トナー中にポリプロピレン樹脂を含ませることで、トナー製造の際の粉碎性を向上させることができる。また、これらのトナーは、必要に応じてかつ、好ましくは、

前式 (XI) により表される、前式 (I) の樹脂に同様なエステル型構造の樹脂を有する。これらのトナーは、以下の詳細な説明から理解されるように、基本的な組成に関しては第 1 のトナーに同様であるが、バインダ樹脂の組成を異にしており、特に、前式 (XI) のエステル成分を重合反応工程でポリエステル樹脂に添加して、樹脂中に含有させていることを特徴とする。

本発明の第 2 及び第 3 のトナーにおいて、バインダ樹脂として使用されるポリエステル樹脂を構成する前式 (XI) のエステル成分は、前記一般式 (XI) で規定される範囲内において種々のエステル成分を包含することができる。なかんずく、式中の R がすべて同じでありかつメチル基又はエチル基を表すようなエステル成分を有利に使用することができる。特に有利に使用することのできるエステル成分は、次式 (XII) により表されるエステル成分である。

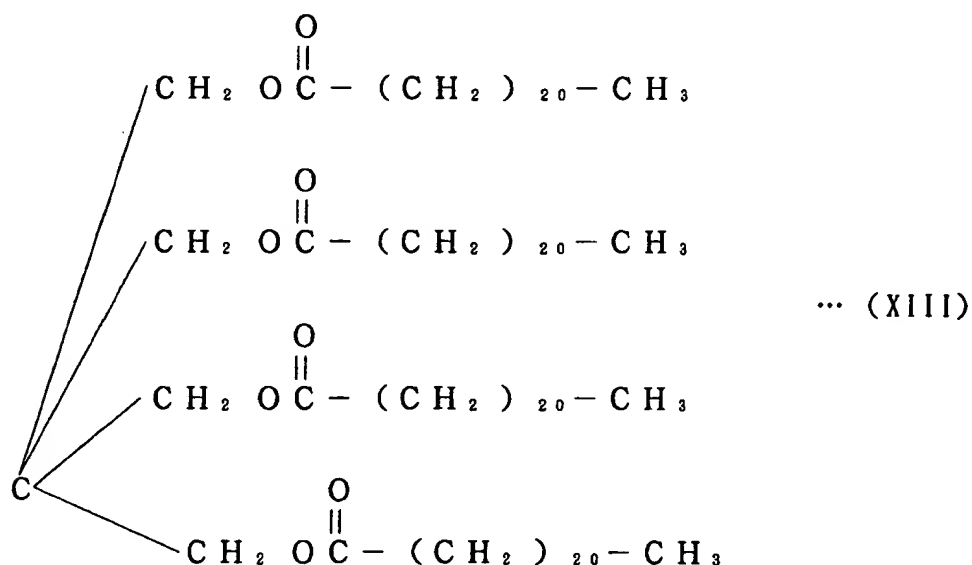


上式において、 p' 、 q' 、 m' 及び n' は、それぞれ、前記定義に同じである。

このようなエステル成分 (XII) は、不純物による分子量差によってもフィルタの目詰まりを起こしやすいので、通常、その重量平

均分子量が 1, 200 ~ 2, 200 の範囲（質量分析による分子量分布による）にあることが好ましい。このエステル成分の分子量が 1, 200 を下回ると（すなわち、不純物としての樹脂が含まれると）、フィルタの目詰まりが発生しやすくなる。エステル成分中に 1, 000 以下の分子量を有する不純物が混入した場合には、フィルタの目詰まりがより一層顕著になるであろう。ここで、上述のエステル成分は、ペンタエリスリトールとテトラエルカ酸エステルの反応生成物を主成分としているが、テトラエルカ酸エステルには不純物としての炭素（C）原子の多い分子、少ない分子が混在しているため、若干の分子量分布を有すると理解される。また、かかるエステル成分は、1, 200 ~ 2, 200 の範囲の分子量分布において少なくとも 1 つの最大ピークを有しており、そしてその最大ピークのイオン化率が全体の 45 % 以上であることが好ましい。

本発明の第 2 及び第 3 のトナーにおいて、とりわけ有利に使用することのできるエステル成分は、次式 (XIII) により表されるエステル成分である。



また、本発明で用いられるような特定構造のポリエステル樹脂に

において、その分子中に含まれる前式 (XI) のエステル成分は、ポリエステル樹脂の重合反応工程で導入されたものであることが好ましい。前記エステル成分 (XI) をポリエステル樹脂中に導入する場合、重合反応工程の任意の段階 (タイミング) で添加することができ、例えば、重合反応工程の初期のポリエステル樹脂のモノマー添加段階でもよく、重合が盛んに行われている重合途中の段階でもよく、さもないければ、重合が終盤にさしかかった重合終了段階でもよい。

本発明の実施において、エステル成分・クロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂には、上記したようなエステル成分やクロロホルム不溶分が含まれる。かかるポリエステル樹脂は、このような成分を任意の割合で含有することができるけれども、エステル成分は、トナーの全量を基準にして、0.1～10重量%の量で含まれることが好ましく、さらに好ましくは、0.5～5重量%の量である。また、クロロホルム不溶分は、トナーの全量を基準にして、3～20重量%の量で含まれることが好ましく、さらに好ましくは、3～10重量%の量である。

さらに、上記したように、本発明のトナーはポリプロピレン樹脂を含むことが好ましいが、ポリプロピレン樹脂の含有量は、トナーの全量を基準にして、0.1～5重量%の量であることが好ましく、さらに好ましくは、0.1～3重量%の量である。

本発明のトナーでは、特に、上記した成分を上述のような量で組み合わせ使用することによって、定着性の向上、ボイドの低減、装置の汚染 (フィルタの目詰まり、ほか) の低減、トナー製造の際の粉碎効率の向上、キャリアへのフィルミングの防止を同時に実現することができる。

ここで、前式 (XI) のエステル成分の量が、トナーの全量を基準

にして0.1重量%を下回る場合、定着性の向上効果を期待することができず、反対に10重量%を上回ると、トナーの粉碎性の低下やフィルタの目詰まりが発生する。なお、上記したように、エステル成分は不純物による分子量差によってもフィルタの目詰まりを起こしやすい。

また、ポリエステル樹脂中に含まれるクロロホルム不溶分の量が、トナーの全量を基準にして3重量%を下回る場合、得られるトナーが低粘度となってボイドが発生しやすくなる。反対に20重量%を上回ると、トナーと記録用紙などの媒体との密着性や、トナーどうしの密着性が阻害されるようになる。

さらに、トナーに追加的に添加されるポリプロピレン樹脂の量については、その樹脂の量が、トナーの全量を基準にして0.1重量%を下回る場合、耐剝離性、トナー粉碎性の向上は期待できるが、耐こすり性を向上させることができない。反対に5重量%を上回ると、樹脂そのものが昇華してしまうので、フラッシュ定着方式を採用することができなくなる。さらにまた、ポリプロピレン樹脂は、もしもそれを使用する場合、添加量に追加して分子量も重要であり、通常、5,000もしくはそれ以上の数平均分子量を有しているのが好ましい。このようなポリプロピレン樹脂は、通常、ワックス状である。

さらに説明すると、本発明の第2及び第3のトナーでは、上記したようなエステル成分を特定構造のポリエステル樹脂（バインダ樹脂）に導入することによって、バインダ樹脂の相溶性を改善し、キャリアへのフィルミングを低減させることができる。

前式(XI)によって表されるエステル成分は、本来ポリエステル樹脂との相溶性が悪いので、トナー化の際にそのようなエステル成分を配合した場合、分散させることが困難であり、キャリアの表面

において顕著にフィルミングが発生する。もちろん、混練工程においてシェアをかけることによって、分散性をある程度まで制御することは可能であるが、この方法では、均一な分散を達成するに至らない。従来の技術において認められるこのような不都合に対して、本発明の第2及び第3のトナーでは、特にバインダ樹脂の調製段階で、すなわち、ポリエステル樹脂の重合段階で、ポリエステル樹脂の構造中にエステル成分を導入することによって、分散性を向上させると同時に、得られるポリエステル樹脂の全体にエステル成分をほぼ均一に分散させることが可能となり、また、したがって、定着性を維持して、キャリアへのフィルミングを効果的に防止することが可能となる。

また、本発明の第3のトナーにおけるように、ポリエステル樹脂中に10重量%もしくはそれ以上のエステル成分を重合あるいは混合してマスターバッチとしての樹脂を調製した後、そのマスターバッチ化したポリエステル樹脂と新たなポリエステル樹脂とを樹脂段階で混合するか、さもなければ、トナー化の段階で両者を混合しても、分散性の向上に効果がある。さらに、樹脂中にエステル成分を添加したポリエステル樹脂を使用して、それをトナー化する際にさらにエステル成分を配合した場合、単にトナー化の際にエステル樹脂を添加する場合よりもさらに大幅に分散性を向上させることができる。このことは、ポリエステル樹脂中に添加されていたエステル成分が樹脂との相溶性を有しているために、後段で添加したエステル成分とのなじみによって、さらにはミセル効果によって、総合的に樹脂との相溶性が改善されたことに由来していると考察される。

上記したようなエステル成分は、バインダ樹脂としての特定構造のポリエステル樹脂中に分散した状態で存在することができる。そのような場合、エステル成分は広範な分散粒径で存在することがで

きるけれども、通常、 $5\ \mu\text{m}$ 以下の分散粒径で均一に分散していることが好ましい。エステル成分がこのような分散粒径を有している、トナー化の際にその分散粒径がさらに小さくなるため、得られるトナーのエステル成分の分散性が向上し、キャリアへのフィルミングを抑制して定着性に優れたトナーを得ることができるからである。ここで、「分散粒径」とは、ポリエステル樹脂中に分散したエステル成分の平均粒径を指し、約 $1\ \text{mm}$ の粒径を有するポリエステル樹脂をマイクロームで $0.1\sim0.5\ \mu\text{m}$ の厚さにスライスした後、得られた薄片を顕微鏡で観察し、その結果（画像データ）を周知の方法で画像解析することによって測定することができる。観察のための顕微鏡には、例えば、透過型光学顕微鏡（例えば、オリンパス光学工業製、商品名「BH-2」）や、透過型走査電子顕微鏡（例えば、日本電子製、商品名「JEM2010」）を使用することができる。

本発明の第2及び第3のトナーは、最終的に得られるトナーの特性（使用時の特性も含む）において優れた作用効果が期待でき、かついかなる悪影響を生じない限りにおいて、前記した第1のトナーと同様、追加のバインダ樹脂を任意に含んでもよい。適当な追加のバインダ樹脂は、前式（XI）のエステル型構造の樹脂である。この樹脂は、前式（I）のエステル型構造の樹脂と同様に、好ましくは、少なくとも、酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸又はその混合物を使用し、アルコール成分としてビスフェノールAのエチレン又はプロピレン付加物を使用し、そして架橋剤成分としてトリメリト酸を使用して、これらのモノマー成分の重合により形成されたポリエステル樹脂である。また、かかるポリエステル樹脂は、通常、 $60\ ^\circ\text{C}$ 以上のガラス転移温度（ T_g ）を有していて、トナーとしたときには $58\ ^\circ\text{C}$ 以上の T_g を示すものであることが望ましい。こ

れは、トナーのTgが58℃を下回ると、運送の途中にさらされる高温環境下で固化を生じる可能性があるからである。

また、追加のバインダ樹脂は、汎用のバインダ樹脂であってもよい。適当な追加のバインダ樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエーテルポリオール樹脂、シリコン樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。このようなバインダ樹脂を単独もしくは組み合わせて使用することができる。なお、このような追加のバインダ樹脂の配合量は、その量が多すぎると得られるトナーの本来の特性が悪影響を受けるので、最高でも、バインダ樹脂の全量を基準にして20～30重量%程度であることが好ましい。

本発明の第2及び第3のトナーにおいてバインダ樹脂中に分散せしめられるべき着色剤は、上記した第1のトナーと同様に、多くの公知な染料及び顔料を包含し、トナーにおいて所望とされる色調に応じて任意に選択して使用することができる。使用するのに適当な染料及び顔料については、第1のトナーの説明の項を参照されたい。

着色剤としての染料又は顔料は、単独で使用してもよく、さもないければ、所望とするトナーの色調を得るために任意に混合して使用してもよい。上記したような着色剤のトナー中の含有量は、所望とする着色効果などに応じて広く変更することができるというものの、通常、最も良好なトナー特性を得るため、すなわち、印字の着色力、トナーの形状安定性、トナーの飛散などを考慮した場合、トナー100重量部に対して0.1～30重量部の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは、0.5～22重量部の範囲であり、最も

好ましくは、5～20重量部の範囲である。

第2及び第3のトナーは、上記した第1のトナーと同様に、各種の添加剤をバインダ樹脂及び着色剤に加えて含んでもよい。例えば、第2のトナーは、そのトナーの流動性の向上などの目的のために、各種の無機の微粒子を外添剤として含んでもよい。本発明で外添剤として使用し得る無機の微粒子は、通常、1次粒子径が5nm～2μmの範囲のものであり、さらに好ましくは5～500nmの範囲のものである。また、この無機の微粒子の表面積は、それをBET法による比表面積で表すと、20～500m²/gの範囲であるのが好ましい。すなわち、ここで使用する無機の微粒子のサイズなどは、前記した第1のトナーで使用したものに同じであることができる。

また、第2及び第3のトナーにおいて適当な無機の微粒子も、前記した第1のトナーで使用したものに同じであることができる。すなわち、適当な無機の微粒子にはシリカ、アルミナ、酸化チタン等があり、シリカの微粉末を有利に使用することができる。このような無機の微粒子は、トナーに対していろいろな量で外添して使用することができるというものの、通常、トナー100重量部に対して0.01～5重量部の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは、0.01～2重量部の範囲である。

また、これらの第2及び第3のトナーでも、前記した第1のトナーと同様に、必要に応じて、上記した無機の外添剤に加えて、その他の常用の外添剤、例えば、フッ素微粒子等、あるいは樹脂粒子、例えばアクリル微粒子等、を使用してもよい。さらに、このトナーは、前記した第1のトナーと同様に、トナーの帯電特性を制御する目的で、この技術分野において常用の電荷制御剤を有していてもよく、かつ各種の汎用のワックスを離型剤あるいはオフセット防止剤

として有していてもよい（前記を参照）。なお、すでに説明してあるが、この第2のトナーを特にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスに使用する予定であるならば、フラッシュ定着時の昇華によってフィルタの目詰まりが発生するのを回避するため、ポリプロピレンワックスを使用するのが有利である。

以上のトナーについての説明をまとめると、本発明の実施において、上記したような第2のトナーのトナー成分は、一般的に、トナーの全量を基準にして、下記の組成比：

エステル成分・クロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂	50～95重量%
ポリプロピレン樹脂	0.1～5重量%
エステル型構造の樹脂	0～10重量%
着色剤	0.1～20重量%
電荷制御剤	1～5重量%
ワックス	0～5重量%
外添剤	0～5重量%

で使用することができる。これらのトナー成分は、必要に応じて、上記した範囲よりも多くても、さもなければ少なくともよい。また、第3のトナーは、上記したトナー成分に追加して、前記エステル成分を10重量%以上の量で含む樹脂を少なくとも、ポリエステル樹脂において含有するものである。

本発明による電子写真用トナー（第1、第2及び第3のトナー）は、それぞれ、上記したようなトナー成分を出発物質として使用して、いろいろな手順に従って調製することができる。例えば、本発明のトナーは、バインダ樹脂、着色剤などを分散させた樹脂塊を粉碎、分級して作製する機械的粉碎法、着色剤を取り込みながらモノマーを重合させ、微粒子を作製する重合法などの公知の手法を使用

して調製することができる。本発明のトナーは、好ましくは、機械的粉碎法に従って調製することができる。

以下に記載のものに限定されるわけでもないけれども、第1のトナーは、好ましくは、次のような手順で有利に調製することができる。

(1) 材料の混合

バインダ樹脂（クロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂、ポリピロピレン樹脂及びエステル型構造の樹脂）、着色剤、電荷制御剤などを計量した後、粉体混合機で均一に混合する。粉体混合機としては、例えば、ボールミルなどを使用することができる。着色剤、電荷制御剤などが樹脂バインダ中に均一に分散せしめられる。

(2) 溶融混練

得られた混合物を加熱溶融させ、さらに混練する。スクリュウ押出機（エクストルーダ）、ロールミル、ニーダなどを有利に使用することができる。着色剤粒子の微細化と均一分散などが達成される。

(3) 冷却固化

混練の完了後、得られた混練物を冷却し、固化させる。

(4) 粉碎

固化した混練物を先ず最初にハンマーミル、カッターミルなどの粗粉碎機で粗粉碎し、さらに続けて、ジェットミルなどの微粉碎機で微粉碎する。

(5) 分級

微粉碎の完了後、トナー流動性の低下、トナーの飛散を引き起こす微小粒子及び画質の低下を引き起こす粗大粒子を除去するため、得られた微粉碎粒子を分級する。分級装置としては、例えば、遠心力を利用した気流分級機を使用することができる。約 0.5 ～ 50

μm 、好ましくは約 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する球状のトナー微粉体が得られる。

(6) 表面処理

最終工程として、トナーの流動性の向上などの目的のため、得られたトナー微粉体の表面に疎水性シリカあるいは酸化チタン及び必要に応じてその他の外添剤を添加し、付着させてもよい。表面処理装置としては、例えば、高速流動型混合機を使用することができる。

第2及び第3のトナーも、上記した第1のトナーの調製方法と同様な手順で有利に調製することができる。

本発明のトナーは、磁性トナーでもよく、あるいは非磁性トナーでもよく、また、それを使用する現像方式は、キャリアを併用する2成分方式でも、あるいはトナーのみを使用する1成分方式でもよい。高速プリンタ系においては、寿命等の観点から2成分方式を有利に使用することができる。

2成分方式のトナーの場合、併用するキャリアとしては、この技術分野においてはいろいろなキャリア材料、例えば鉄粉、フェライト粉などが公知である。しかし、本発明の実施に当たっては、より良好に現像を行うため、芯材にコーティングを施して得た材料をキャリアとして有利に使用することができる。キャリアの芯材としては、約 $65 \sim 75 \text{ emu/g}$ のマンガーンストロンチウム (Mn-Sr) 系材料あるいはマンガーンマグネシウム (Mn-Mg) が最も好適である。高磁化 (約 200 emu/g) の鉄粉やマグネタイト (約 90 emu/g) では、印字にスジが発生するものもあるが、画像濃度の確保の点からは好適の範疇に属することができる。また、磁化の弱い銅-亜鉛 (Cu-Zn) 系材料 (約 60 emu/g) などでは、キャリア付着が発生しやすくなるという点で好適であ

るとは言えない。

上記したようなキャリアの芯材は、粒子の形態で使用する事が好ましく、また、そのような芯材粒子の平均粒径は、好ましくは、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であり、さらに好ましくは、 $60 \sim 90 \mu\text{m}$ の範囲である。芯材粒子の平均粒径が $20 \mu\text{m}$ を下回ると、キャリア粒子の分布において微粉系が多くなり、キャリア粒子1個当たりの磁化が低くなることの結果、キャリアの飛散が発生する。反対に、芯材粒子の平均粒径が $100 \mu\text{m}$ を上回ると、比表面積が低下することの結果としてトナーの飛散が発生する。また、ベタ部分の多いフルカラー印字の場合には、ベタ部分の再現が特に悪くなる。

キャリア芯材に被覆すべきコーティングは、好ましくは、樹脂コーティングであり、さらに好ましくは、シリコン樹脂あるいは変性シリコン樹脂のコーティングである。シリコン樹脂や変性シリコン樹脂は、キャリアの長寿命に有効に貢献し得るからである。さらに、シリコン樹脂及び変性シリコン樹脂は、単独で使用してもよく、さもないと、必要に応じて組み合わせて使用してもよい。さらに、より大きな長寿命化を達成するために、シリコン樹脂及び変性シリコン樹脂に対して追加の成分を添加してもよく、本発明ではそのようにすることが好ましい。適当な追加の成分としては、例えば、ニグロシン及びその錯体を挙げることができ、このような成分にさらにステアリン酸ソーダのような化合物を添加してもよい。

シリコン樹脂あるいは変性シリコン樹脂のコーティングの量は、所望とする効果に応じて広く変更することができるというものの、通常、樹脂被覆した芯材の全量を基準にして $0.1 \sim 5.0$ 重量%の範囲であり、好ましくは、 $0.15 \sim 2.0$ 重量%の範囲であり、さらに好ましくは、 $0.8 \sim 1.5$ 重量%の範囲である。樹

脂コーティングの量が0.1重量%を下回ると、本発明に用いられるキャリア芯材の表面積指数の範囲(1.0～2.1)では、キャリア表面に均一な樹脂コーティングを形成することができない。反対に、樹脂コーティングの量が5.0重量%を上回ると、樹脂コーティングが厚くなりすぎる結果、キャリア粒子どうしでの造粒が発生し、均一なキャリア粒子を得ることができなくなる傾向が発生する。

キャリア芯材の表面に樹脂コーティングを施すことは、いろいろな技法に従って行うことができる。好ましくは、シリコン樹脂及び変性シリコン樹脂ならびに必要に応じて添加するニグロシン等の追加の成分を適当な溶剤に溶解させた後、得られた樹脂溶液を、例えば浸漬法、スプレー法、刷毛塗り法などによりキャリア芯材の表面に施すことができる。樹脂溶液の調製に使用することのできる溶剤は、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ブチルセロソルブアセテートなどである。これらの溶剤は、単独で使用してもよく、あるいは混合して使用してもよい。

樹脂コーティングの形成が完了した後、乾燥により溶剤を蒸発させ、さらに続けて焼付を行う。焼付装置としては、外部加熱方式又は内部加熱方式のいずれであってもよく、例えば、固定式又は流動式の電気炉、ロータリー式の電気炉、バーナー炉などを使用することができる。また、マイクロウェーブを利用した焼付装置を使用してもよい。焼付温度としては、180～300℃の温度が好ましく、さらに好ましくは、220～280℃の温度である。焼付温度が180℃を下回ると、樹脂コーティングを十分に固化させることができず、反対に300℃を上回ると、樹脂そのものの一部が分解が発生し、その結果、樹脂の表面層が荒れ、均一な樹脂コーティング

が得られなくなるおそれがある。

本発明は、そのもう 1 つの面において、電子写真法により画像を形成する方法にある。この画像形成方法は、前記したように、（１）画像露光による静電潜像の形成、（２）静電潜像の現像による可視化、（３）可視化された画像の記録媒体への転写及び（４）転写された画像の定着の各工程を含むものであり、特に、

静電潜像の現像工程（２）において、本発明の電子写真用トナー（第 1、第 2 又は第 3 のトナー）を含む現像剤を使用すること、及び

現像剤の使用により可視化されたトナー画像を記録媒体に転写した後、定着する工程（４）において、トナー定着方式として、フラッシュ定着方式を使用すること、の 2 つを特徴としている。

この本発明による画像形成方法は、従来より一般的に使用されている手順及び装置を使用して実施することができる。典型的な画像形成の手順は、例えば、次の通りである。

感光体の帯電：

例えば感光体ドラムなどのような光導電性絶縁体の表面に正又は負の均一な静電荷を与える。感光体としては、例えば、アモルファスシリコン、セレンなどの無機の感光体、あるいはポリシラン、フタロシアニンなどの有機の感光体を挙げることができる。

感光体の露光（潜像形成）：

一様帯電工程の完了後、様々な手段によって光導電性絶縁体に光像を照射することによってその絶縁体上の静電荷を部分的に消去して静電潜像を形成する。例えば、レーザ光を照射して、特定部分の表面電荷を消去することにより、画像情報に応じた静電潜像を光導電性絶縁体上に形成することができる。また、光導電性絶縁体の裏

側から現像部に露光することで現像を行う、いわゆる「光背面方式」を採用してもよい。

トナーによる潜像の現像：

次いで、光導電性絶縁体上の静電荷の残った潜像部分に本発明のトナー（現像剤）の微粉体を付着させ、潜像を可視化する。この現像の方式は、先にも説明したように、1成分方式及び2成分方式のいずれであってもよい。トナー像が得られる。

トナー像の記録媒体への転写：

上記のようにして得られたトナー像を、印刷物となすため、一般的に、記録紙などの記録媒体に静電的に転写する。

転写されたトナー像の定着：

記録媒体に静電的に転写されたトナー像を、フラッシュ定着方式により熔融定着させる。フラッシュ定着の条件は、広い範囲で変更することができるというものの、好ましくは、

フラッシュ光の発光エネルギー $0.5 \sim 3.0 \text{ J/cm}^2$

発光時間 $500 \sim 3,000 \mu\text{s}$

の範囲である。ここで、特に発光エネルギー及び発光時間を規定しているのは、発光エネルギーが強く、発光時間が長すぎると、定着性の良好なトナーを用いたときに記録媒体としての用紙が燃えやすくなってしまうからである。なお、本発明の画像形成方法では、転写されたトナー像の定着のため、このフラッシュ定着方式に代えて、加熱ロール定着方式やその他の定着方式を採用しても、比較可能な作用効果を得ることができるであろう。

実施例

以下、本発明をその実施例を参照して説明する。なお、下記の実施例中の「部」は、特に断りのある場合を除いてすべて「重量部」を意味する。また、下記の第2表～第4表のそれぞれに記載の各ト

ナー成分及びキャリア成分の配合量も「重量部」である。

例 1

トナー 1 の調製：

下記の第 2 表にも記載するように、下記のトナー成分を記載の量で用意した。

5 重量 % のクロロホルム不溶分を含有する

ポリエステル樹脂 8 4 部

(ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物、

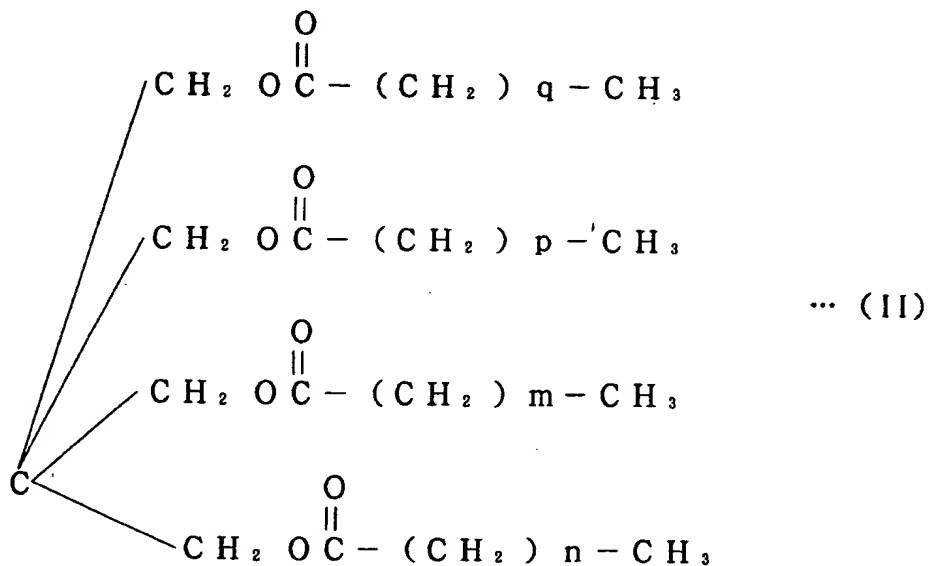
テレフタル酸及びトリメリト酸を主原料成分として調製、

ガラス転移温度 62 ~ 66 °C、酸価：約 20 mgKOH / g、

花王製)

ポリプロピレン樹脂 (重量平均分子量 10,000、2 部
三井化学製、商品名「NP105」)

エステル型構造の樹脂 (II) (次式参照、日本油脂製) 3 部



着色剤：カーボン (三菱化学製、#25) 10 部

帯電制御剤：スルホン酸ポリマー 1 部

(保土谷化学製、商品名「T-95」)

これらのトナー成分をヘンシェルミキサに投入して予備混合を行った後、160℃に加熱したエクストルーダにより熔融混練した。得られた混練物を冷却固化した後、ハンマーミルにて粗粉碎し、さらにジェットミルにて微粉碎した。得られた微粉末を気流分級機にて分級を行い、体積平均粒径が8.5 μ mの黒色の着色微粒子を得た。次いで、得られた微粒子に対して1.5部の疎水性シリカ微粒子（クラリアントジャパン製、商品名「H2000/4」）を添加し、ヘンシェルミキサにより外添処理を行った後、気流分級機で分級した。平均粒径8.5 μ mの黄色の球形トナー微粉体を得られた。以下、このトナー微粉体を「トナー1」と呼ぶ。

例2

トナー2～31の調製：

前記例1に記載の手法を繰り返して球形トナー微粉体を調製した。なお、本例では、下記の第2表及び第3表に記載するように、トナー成分の組み合わせ及び配合量を変更した。それぞれのトナーの変更点をまとめると、次の通りである。

「トナー2」…

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	10重量%
---------------------	-------

「トナー3」…

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	20重量%
---------------------	-------

「トナー4」…

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	30重量%
---------------------	-------

「トナー5」…

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	3重量%
---------------------	------

「トナー6」…

ポリエステル樹脂	85.5部
----------	-------

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	2重量%
---------------------	------

ポリプロピレン樹脂	0 . 5 部
「トナー 7」 …	
ポリエステル樹脂	8 5 . 5 部
ポリプロピレン樹脂	0 . 5 部
「トナー 8」 …	
ポリエステル樹脂	8 5 . 9 9 部
ポリプロピレン樹脂	0 . 0 1 部
「トナー 9」 …	
ポリエステル樹脂	8 1 部
ポリプロピレン樹脂	5 部
「トナー 1 0」 …	
ポリエステル樹脂	7 9 部
ポリプロピレン樹脂	7 部
「トナー 1 1」 …	
ポリエステル樹脂	8 6 部
エステル型構造の樹脂 (II)	1 部
「トナー 1 2」 …	
ポリエステル樹脂	8 6 . 5 部
エステル型構造の樹脂 (II)	0 . 5 部
「トナー 1 3」 …	
ポリエステル樹脂	7 2 部
エステル型構造の樹脂 (II)	1 5 部
「トナー 1 4」 …	
ポリエステル樹脂	6 7 部
エステル型構造の樹脂 (II)	2 0 部
「トナー 1 5」 …	
エステル型構造の樹脂 (III)	3 部

「トナー 16」…

エステル型構造の樹脂 (IV) 3 部

「トナー 17」…

ポリエステル樹脂 7 9 部

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分 1 0 重量%

磁性粉 (関東電化製、商品名「KEP-S」) 5 部

「トナー 18」…

ポリエステル樹脂 4 2 部

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分 1 0 重量%

ポリエーテルポリオール樹脂 (三井化学製) 4 2 部

「トナー 19」…

ポリエステル樹脂 4 2 部

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分 1 0 重量%

スチレンアクリル樹脂 (三井化学製) 4 2 部

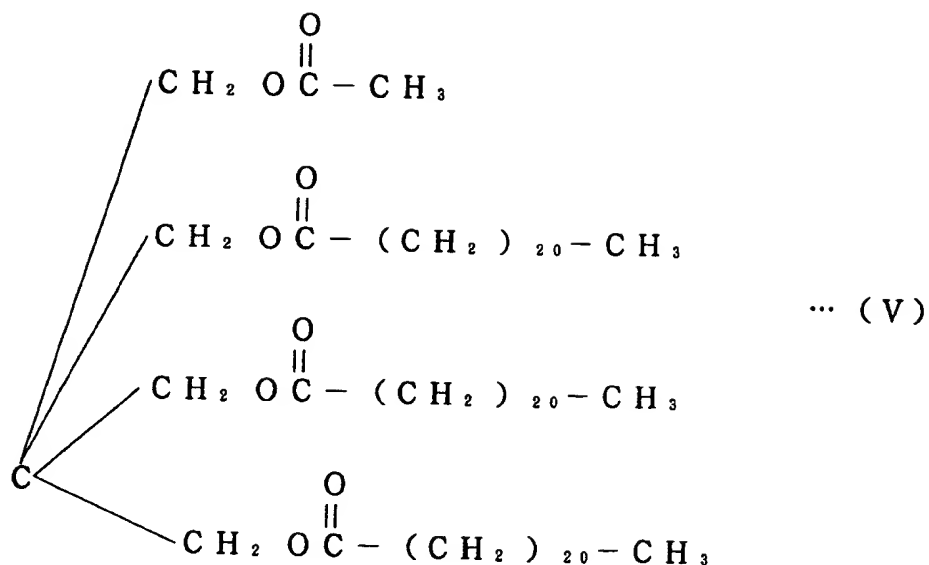
「トナー 20」…

ポリエステル樹脂 8 5 部

マゼンタ顔料 (大日精化製、商品名「ECR181」) 1 0 部

「トナー 21」…

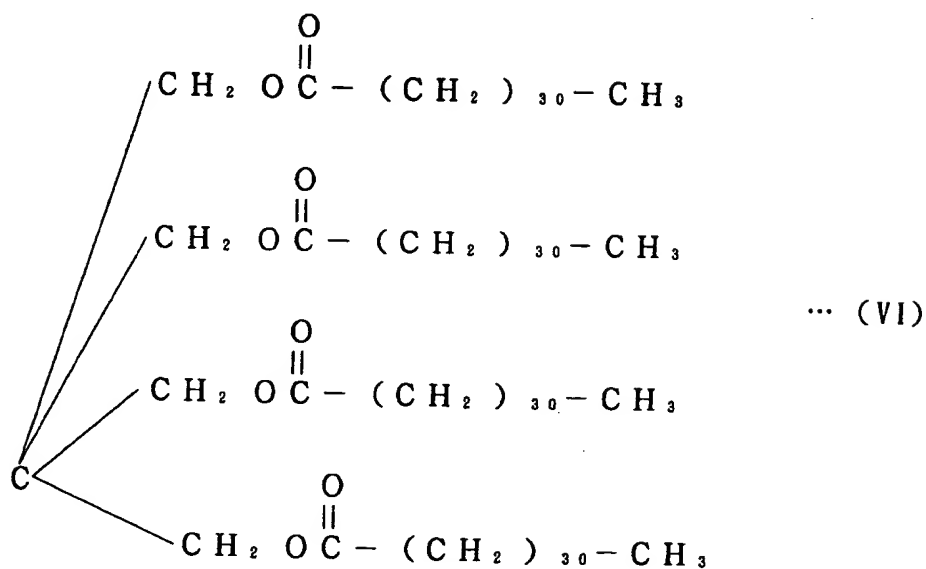
比較のエステル型構造の樹脂 (V) (次式参照、
日本油脂製) 3 部



「トナー 2 2」...

比較のエステル型構造の樹脂 (VI) (次式参照、
日本油脂製)

3 部



「トナー 2 3」...

モンタンワックス (クラリアント・ジャパン製、
商品名「KP 3 0 2」)

3 部

「トナー 2 4」...

モンタンワックス（クラリアント・ジャパン製、 商品名「OP」）	3 部
「トナー 25」…	
ポリエチレンワックス（数平均分子量 900、 三井化学製、商品名「100P」）	3 部
「トナー 26」…	
ポリエチレンワックス（クラリアント・ジャパン製、 商品名「PE520」）	3 部
「トナー 27」…	
カルナバワックス（加藤洋行製）	3 部
「トナー 28」…	
アマイドワックス（クラリアント・ジャパン製、 商品名「9615A」）	3 部
「トナー 29」…	
ポリプロピレンワックス（数平均分子量 4,000、 三洋化成製、商品名「550P」）	2 部
「トナー 30」…	
ポリプロピレンワックス（数平均分子量 3,000、 三洋化成製、商品名「660P」）	2 部
「トナー 31」…	
ポリエチレンワックス（数平均分子量 8,000、 三井化学製、商品名「800P」）	3 部

例 3

キャリア 1 の調製：

平均粒径 80 μ m のマンガーンストロンチウム（Mn-Sr）フ
ェライト粒子（パウダーテック製）をキャリア芯材として用意し、
この芯材の表面に流動床を用いて、ニグロシン錯体とステアリン酸

ソーダの混合物（オリエント化学工業製、商品名「N-11」）を含むシリコーン樹脂（固形分含有量：20重量％、東レ・ダウコーニング・シリコーン製、商品名「SR2411」）を0.1重量％の被覆量でコーティングした。コーティングの完了後、250℃の温度で3時間にわたって焼付を行った。シリコーン樹脂被覆のMn-Srフェライトキャリアが得られた。以下、このキャリアを「キャリア1」と呼ぶ。

例 4

キャリア2～12の調製：

前記例3に記載の手法を繰り返して樹脂被覆のキャリアを調製した。なお、本例では、下記の第4表に記載するように、キャリア成分の芯材及びコート剤を変更した。それぞれのキャリアの変更点をまとめると、次の通りである。

「キャリア2」…

シリコーン樹脂	99.5部
ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物	0.5部

「キャリア3」…

シリコーン樹脂	99部
ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物	1部

「キャリア4」…

シリコーン樹脂	98部
ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物	2部

「キャリア5」…

シリコーン樹脂	95部
ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物	5部

「キャリア6」…

シリコーン樹脂	100部
---------	------

「キャリア 7」…

シリコーン樹脂 9 9 部

ニグロシン（オリエンタル化学工業、 1 部
商品名「E X」）

「キャリア 8」…

シリコーン樹脂 9 9 . 5 部

ニグロシン（オリエンタル化学工業、 0 . 5 部
商品名「E X」）

「キャリア 9」…

シリコーン樹脂 9 5 部

ニグロシン（オリエンタル化学工業、 5 部
商品名「E X」）

「キャリア 1 0」…

シリコーン樹脂 9 9 部

ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物 1 部

平均粒径 8 0 μ m の 1 0 , 0 0 0 部
Cu-Zn フェライト粒子

「キャリア 1 1」…

シリコーン樹脂 9 9 部

ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物 1 部

平均粒径 8 0 μ m のマグネタイト粒子 1 0 , 0 0 0 部

「キャリア 1 2」…

シリコーン樹脂 9 9 部

ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物 1 部

平均粒径 8 0 μ m の鉄粉 1 0 , 0 0 0 部例 5

印字試験：

前記例 1 及び例 2 のそれぞれにおいて調製したトナー 1 ～ 3 1 の定着性等の印字特性を評価するため、下記の手順で印字試験を実施した。

それぞれのトナーを前記例 4 で調製したシリコーン樹脂被覆のキャリア 3 と混合し、トナー濃度 4.5 重量%の現像剤を調製した。

フラッシュ定着機を内蔵した高速プリンタ装置（品番 F 6 7 6 0 D、富士通社製）を負帯電トナー用に改造した後、上記した現像剤のそれぞれを使用して普通紙に文書パターンを連続印刷した。プリンタ装置のプロセス速度は 1 2 0 0 mm/秒であり、また、トナー消費量は約 1 kg/時間であった。

それぞれの現像剤を用いた印字試験において、下記の 4 項目の特性に関して評価を行った。得られた結果を下記の第 2 表及び第 3 表に示す。

（1）定着性

トナーの定着性は、剝離性及びこすり性の両面から評価した。

（剝離性）

トナー印字の剝離処理に対する強さの程度により定着性の善し悪しを評価した。印字サンプルの印字面に加重 6 0 0 g でメンディングテープ（住友スリーエム製）を貼り付けた後、剝離した。テープの剝離後、印字面の印字濃度の変化を光学濃度計により測定し、印字濃度の変化が 1 0 % 以下のものを「良好な定着性を有する（下記の表中、○で表示）」とし、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（こすり性）

トナー印字のこすり処理に対する強さの程度により定着性の善し悪しを評価した。印字サンプルの印字面に 2 0 g/cm² の力で白紙を押し付けてこする操作を 1 0 回にわたって反復した。こすり作業

の完了後、白紙のこすり面の汚れを目視により観察し、汚れのないものを「良好（○）」とし、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（２）耐ボイド性

印字サンプルの印字面を光学顕微鏡で観察し、ボイド（小さな白点）が認められなかったものを「良好な耐ボイド性を有する（○）」とし、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（３）トナーの粉碎性

トナーの調製時におけるトナーの粉碎性の善し悪しを、トナー粉碎時に発生する直径 5 μ m 以下のトナー微粉の量（平均の個数）で評価した。トナー微粉の数が平均で 10 % 以下のものを「良好（○）」、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（４）プリンタ汚染性（フラッシュ定着機のフィルタの目詰まり）

10 万枚の連続印刷が完了した後、使用したフラッシュ定着機のフィルタの目詰まりの状態を目視により観察した。少しの目詰まりのないものを「良好（○）」、それ以外のものを「不良（×）」とした。

第2表

トナー成分	入手先	トナー1	トナー2	トナー3	トナー4	トナー5	トナー6	トナー7	トナー8	トナー9	トナー10
#25(カーボン)	三菱化学	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ECR181(マゼンタ)	大日精化	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KEP-S(磁性粉)	関東電化	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T-95(帯電制御剤)	保土谷化学	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ポリエステル樹脂	花王	84	84	84	84	84	85.5	85.5	85.99	81	79
ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分		5	10	20	30	3	2	5	5	5	5
ポリエーテルポリオール樹脂	三井化学	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
スチレンアクリル樹脂	三井化学	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NP105(ポリプロピレン樹脂)	三井化学	2	2	2	2	2	0.5	0.5	0.01	5	7
エステル型樹脂(Ⅱ)	日本油脂	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
エステル型樹脂(Ⅲ)	日本油脂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
エステル型樹脂(Ⅳ)	日本油脂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
定着性	剥離性	○	○	△	×	○	○	△	×	○	○
	こすり性	○	○	△	×	○	○	○	○	○	○
耐ホイド性		○	○	○	○	△	×	○	○	○	○
トナーの粉砕性		○	○	○	○	○	○	△	×	○	○
プリント汚染性(フィルタの目詰まり)		○	○	○	○	○	○	○	○	△	×

第2表 (続き)

トナー成分	入手先	トナー 11	トナー 12	トナー 13	トナー 14	トナー 15	トナー 16	トナー 17	トナー 18	トナー 19	トナー 20
#25(カーボン)	三菱化学	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0
ECR181(マゼンタ)	大日精化	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
KEP-S(磁性粉)	関東電化	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0
T-95 (帯電制御剤)	保土谷化学	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
ポリエステル樹脂	花王	86	86.5	72	67	84	84	79	42	42	85
ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分		5	5	5	5	5	5	10	10	10	5
ポリエステルポリオール樹脂	三井化学	0	0	0	0	0	0	0	42	0	0
スチレンアクリル樹脂	三井化学	0	0	0	0	0	0	0	0	42	0
NP105(ポリプロピレン樹脂)	三井化学	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
エステル型樹脂 (Ⅱ)	日本油脂	1	0.5	15	20	0	0	3	3	3	3
エステル型樹脂 (Ⅲ)	日本油脂	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
エステル型樹脂 (Ⅳ)	日本油脂	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0
定着性	剥離性	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
	こすり性	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
耐粉砕性		△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
トナーの粉砕性		○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
プリンタ汚染性 (フィルタの目詰まり)		○	○	△	×	△	×	○	○	○	○

第3表

トナー成分	入手先	トナー 21	トナー 22	トナー 23	トナー 24	トナー 25	トナー 26	トナー 27	トナー 28	トナー 29	トナー 30	トナー 31
#25(カーボン)	三菱化学	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T-95(帯電制御剤)	保土谷化学	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ポリエステル樹脂	花王	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84
ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
NP105(ポリブテン) : 数平均分子 量 10,000	三井化学	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	2
エステル型樹脂(Ⅱ)	日本油脂	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0
比較のエステル型樹脂(V)	日本油脂	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比較のエステル型樹脂(VI)	日本油脂	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
モンタンワックスP302	クラリアントジャパン	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
モンタンワックスOP	クラリアントジャパン	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
ポリエチレン100P : 数平均分子 量 900	三井化学	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
ポリエチレンPE520	クラリアントジャパン	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
カルバワックス	加藤洋行	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0
アマノワックス9615A	クラリアントジャパン	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0
550P(ポリブテン) : 数平均分子 量 4,000	三洋化成	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0
660P(ポリブテン) : 数平均分子 量 3,000	三洋化成	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
ポリエチレン800P : 数平均分子 量 8,000	三井化学	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
定着性	剥離性	○	×	○	○	○	○	○	×	○	○	○
耐油性	こすり性	○	×	○	○	○	○	○	×	○	○	○
トナーの粉碎性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
プリント汚染性(フィルタの目詰まり)		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

上記した第 2 表及び第 3 表に記載の結果から理解されるように、本発明に従うと、フラッシュ定着方式において優れて良好な印字特性を具現することのできる電子写真用トナーを得ることができる。

例 6

連続印字試験：

前記例 3 及び例 4 のそれぞれにおいて調製した樹脂被覆キャリア 1 ～ 12 の印字特性を評価するため、下記の手順で連続印字試験を実施した。

前記例 1 で調製したトナー 1 を樹脂被覆キャリア 1 ～ 12 のそれぞれと混合し、トナー濃度 4.5 重量%の現像剤を調製した。フラッシュ定着機を内蔵した高速プリンタ装置（品番 F 6 7 6 0 D、富士通社製）を負帯電トナー用に改造した後、上記のようにして調製した現像剤のそれぞれを使用して普通紙に文書パターンを連続印刷した。プリンタ装置のプロセス速度は 1200 mm/秒であり、また、トナー消費量は約 1 kg/時間であった。

それぞれのトナーの印字試験において、下記の 6 項目の特性に関して評価を行った。得られた結果を下記の第 4 表に示す。

（1）初期印字

印字の初期段階で、得られた印字サンプルの印字状態の善し悪しを目視により評価した。満足のいく印字が行われているものを「良好（○）」、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（2）キャリアの付着

プリンタ汚染の評価のため、プリンタ装置の内部におけるキャリアの付着の有無を目視により観察した。少しのキャリア付着も認められないものを「良好（○）」、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（3）キャリアの寿命

連続して印刷を行って、途中でキャリアの寿命がついた枚数を記録した。単位は、万枚である。

(4) キャリア寿命時の問題点

キャリアの寿命がつきるまで連続して印刷を行って、寿命時の印字濃度の状態やかぶりの状態を観察し、記録した。

(5) キャリアの初期帯電量

キャリアの初期帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$) を測定し、記録した。

(6) キャリアの寿命時帯電量

キャリアの寿命時帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$) を測定し、記録した。

第4表

キャリア成分	入手先	キャリア 1	キャリア 2	キャリア 3	キャリア 4	キャリア 5	キャリア 6	キャリア 7	キャリア 8	キャリア 9	キャリア 10	キャリア 11	キャリア 12
シリコン樹脂 (SR2411)	東レケミカル	99.9	99.5	99	98	95	100	99	99.5	95	99	99	99
ニグロシン 錯体、スチレン酸 混合物 (N-11)	オリエント化学工業	0.1	0.5	1	2	5	-	-	-	-	1	1	1
ニグロシン (EX)	オリエント化学工業	-	-	-	-	-	-	1	0.5	5	-	-	-
Mn-Sr フェライト (粒径: 80 μ m)	パナソニック	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	-	-	-
銅-亜鉛フェライト (80 μ m)	パナソニック	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10000	-	-
マグネイト (80 μ m)	パナソニック	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10000	-
鉄分 (粒径: 80 μ m)	パナソニック	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10000

初期印字	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
キャリアの付着	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
キャリアの寿命 (万回)	30	80	100 以上	80	20	20	10	20	20	20	-	-	-
寿命時の問題点	印字濃度低下	印字濃度低下	なし	かぶり	かぶり	かぶり	印字濃度低下	印字濃度低下	印字濃度低下	かぶり	-	-	-
初期帯電量 ($- \mu$ C/g)	20	21	19	18	20	20	23	22	23	25	19	23	21
寿命時帯電量 ($- \mu$ C/g)	35	30	20	14	12	12	45	43	36	12	-	-	-

上記した第 4 表に記載の結果から理解されるように、本発明に従い調製した特定のシリコン樹脂被覆のキャリアを使用した場合には、その他の常用の樹脂被覆キャリアを使用した場合に比較して優れて良好な連続印字結果を得ることができる。

例えば、キャリア磁力の高いマグネタイトや鉄粉を芯材に使用した樹脂被覆キャリアでは、印字にすじ（はけすじ）が発生し、初期の段階においてしか満足のいく印字を行うことができなかった。また、低磁力の銅－亜鉛フェライトを芯材に使用した樹脂被覆キャリアでは、キャリア付着に原因した印字抜けが発生したため、同じく初期の段階においてしか満足のいく印字を行うことができなかった。

これに対して、ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物をシリコン樹脂に添加したものをコート剤として使用して調製した樹脂被覆キャリアを使用した場合には、上記の第 4 表にも示されるように帯電量の経時変化がなく、したがって、安定した印字を長期にわたって実現することができた。

例 7

バインダ樹脂 1 ～ 13 の調製：

下記の第 5 表に記載するように、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物又はビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物（アルコール成分として）、テレフタル酸又はイソフタル酸（酸成分として）及びトリメリット酸（架橋成分として）をエステル化触媒及び分子量分布を異にするエステル成分（1）～（5）のいずれか 1 つとともにガラス製のフラスコに入れ、220℃で3時間、240℃で3時間、そしてさらに同温度（240℃）で減圧して2時間反応させることによって13種類のバインダ樹脂を調製した。なお、本例で使用したエステル成分（1）～（5）は、質量分析装置

(日本電子製、商品名「SX102A」)を用いてピーク高の比率から求めたところ、下記の第6表にまとめたような分子量分布を有していた。

第5表

成 分	ピーク 樹脂 1	ピーク 樹脂 2	ピーク 樹脂 3	ピーク 樹脂 4	ピーク 樹脂 5	ピーク 樹脂 6	ピーク 樹脂 7
ポリエステル樹脂中の クロロホルム不溶分	10	3	20	0	25	10	10
内添エステル (1)	2	2	2	2	2	0.1	10
内添エステル (2)	0	0	0	0	0	0	0
内添エステル (3)	0	0	0	0	0	0	0
内添エステル (4)	0	0	0	0	0	0	0
内添エステル (5)	0	0	0	0	0	0	0

表5表 (続き)

成 分	ピーク 樹脂 8	ピーク 樹脂 9	ピーク 樹脂10	ピーク 樹脂11	ピーク 樹脂12	ピーク 樹脂13
ポリエステル樹脂中の クロロホルム不溶分	10	10	10	10	10	10
内添エステル (1)	0	15	0	0	0	0
内添エステル (2)	0	0	2	0	0	0
内添エステル (3)	0	0	0	2	0	0
内添エステル (4)	0	0	0	0	2	0
内添エステル (5)	0	0	0	0	0	2

第 6 表

分子量	内添エステル (1)	内添エステル (2)	内添エステル (3)	内添エステル (4)	内添エステル (5)
低分子量域 イオン化効率(%)	1250～1390 30	1050～1200 35	1500～1970 30	800～1000 35	800～1200 50
最大ピーク位置 イオン化効率(%)	1390～1450 60	1200～1250 45	1970～2070 55	1000～1050 55	1200～1250 35
高分子領域 イオン化効率(%)	1450～1550 10	1250～1400 20	2070～2200 15	1050～1300 10	1250～1500 15

例 8

トナー 3 2 の調製：

下記の第 7 表にも記載するように、下記のトナー成分を記載の量で用意した。

バインダ樹脂 1（例 7 で調製） 8 7 部

ポリプロピレン樹脂（重量平均分子量 1 0 , 0 0 0 、 1 部

三井化学製、商品名「NP 1 0 5」）

着色剤：カーボン（三菱化学製、品番 # 2 5 ） 1 0 部

帯電制御剤：スルホン酸ポリマー 2 部

（オリエント化学製、商品名「N-0 1」）

これらのトナー成分をヘンシェルミキサに投入して予備混合を行った後、1 6 0 °C に加熱したエクストルーダにより熔融混練した。得られた混練物を冷却固化した後、ハンマーミルにて粗粉碎し、さらにジェットミルにて微粉碎した。得られた微粉末を気流分級機にて分級を行い、体積平均粒径が 8 . 5 μ m の黒色の着色微粒子を得た。次いで、得られた微粒子に対して 1 . 5 部の疎水性シリカ微粒子（クラリアントジャパン製、商品名「H 2 0 0 0 / 4」）を添加し、ヘンシェルミキサにより外添処理を行った後、気流分級機で分級した。平均粒径 8 . 5 μ m の黒色の球形トナー微粉体を得られた

。以下、このトナー微粉体を「トナー 3 2」と呼ぶ。

トナー 3 3～トナー 5 5 の調製：

下記の第 7 表に記載するようにトナー成分の組み合わせ及び配合量を変更した違いを除いて、上記トナー 3 2 の調製と同様な手法に従って 2 3 種類の球形トナー微粉体を調製した。なお、「トナー成分」の欄に記載の「エステル (1)」とは、エステル型構造の樹脂として添加された、前記エステル成分 (1) に由来するポリエステル樹脂である。

例 9

キャリア 1 3 の調製：

平均粒径 8 0 μ m のマンガネーストロンチウム (M n - S r) フェライト粒子 (パウダーテック製) をキャリア芯材として用意し、この芯材の表面に流動床を用いて、シリコン樹脂 (固形分含有量：2 0 重量%、東レ・ダウコーニング・シリコン製、商品名「S R 2 4 1 1」) を 0 . 1 重量% の被覆量でコーティングした。コーティングの完了後、2 5 0 $^{\circ}$ C の温度で 3 時間にわたって焼付を行った。シリコン樹脂被覆の M n - S r フェライトキャリアが得られた。以下、このキャリアを「キャリア 1 3」と呼ぶ。

例 1 0

印字試験：

前記例 8 において調製したトナー 3 2～5 5 の定着性等の印字特性を評価するため、前記例 5 に記載した印字試験と同様な手順で印字試験を実施した。

それぞれのトナーを前記例 9 で調製したシリコン樹脂被覆のキャリア 1 3 と混合し、トナー濃度 4 . 5 重量% の現像剤 3 2～5 5 (下記の第 7 表を参照されたい) を調製した。

フラッシュ定着機を内蔵した高速プリンタ装置 (品番 F 6 7 6 0

D、富士通製)を負帯電トナー用に改造した後、上記した現像剤のそれぞれを使用して普通紙に文書パターンを連続印刷した。プリンタ装置のプロセス速度は1200mm/秒であり、また、トナー消費量は約1kg/時間であった。

それぞれの現像剤を用いた印字試験において、下記の4項目の特性に関して評価を行った。得られた結果を下記の第7表に示す。

(1) 定着性 (剥離性)

トナー印字の剥離処理に対する強さの程度により定着性の善し悪しを評価した。印字サンプルの印字面に加重600gでメンディングテープ(住友スリーエム製)を貼り付けた後、剥離した。テープの剥離後、印字面の印字濃度の変化を光学濃度計により測定し、印字濃度の変化が15%以下のものを「許容可能な定着性を有する(下記の表中、△で表示)」とし、10%以下のものを「良好な定着性を有する(○)」とし、5%以下のものを「非常に良好な定着性を有する(◎)」とし、それ以外のものを「不良(×)」とした。

(2) 耐ボイド性

印字サンプルの印字面を光学顕微鏡で観察し、僅かではあるがボイド(小さな白点)が認められたものを「許容可能な耐ボイド性を有する(△)」とし、ボイドが認められなかったものを「良好な耐ボイド性を有する(○)」とし、それ以外のものを「不良(×)」とした。

(3) トナーの粉碎性

トナーの調製時におけるトナーの粉碎性の善し悪しを、トナー粉碎時に発生する直径5μm以下のトナー微粉の量(平均の個数)で評価した。トナー微粉の数が平均で15%以下のものを「可(△)」、トナー微粉の数が平均で10%以下のものを「良好(○)」、それ以外のものを「不良(×)」とした。

(4) プリンタ汚染性 (フラッシュ定着機のフィルタの目詰まり)

10万枚の連続印刷が完了した後、使用したフラッシュ定着機のフィルタの目詰まりの状態を目視により観察した。僅かではあるが目詰まりが認められたものを「可(△)」、少しの目詰まりもないものを「良好(○)」、それ以外のものを「不良(×)」とした。

第7表

トナー成分	入手先	トナー32	トナー33	トナー34	トナー35	トナー36	トナー37	トナー38	トナー39
バインダ樹脂	花王	バインダ樹脂1 87	バインダ樹脂2 87	バインダ樹脂3 87	バインダ樹脂4 87	バインダ樹脂5 87	バインダ樹脂6 87	バインダ樹脂7 87	バインダ樹脂8 87
	花王								
#25(カーボン)	三菱化学	10	10	10	10	10	10	10	10
N-01(帯電制御剤)	オリエント化学	2	2	2	2	2	2	2	2
NP105(ポリプロピレン)	三井化学	1	1	1	1	1	1	1	1
カルナワックス	加藤洋行	0	0	0	0	0	0	0	0
550P(ポリプロピレン)	三洋化成	0	0	0	0	0	0	0	0
660P(ポリプロピレン)	三洋化成	0	0	0	0	0	0	0	0
エステル(1)	日本油脂	0	0	0	0	0	0	0	0
現像剤		現像剤 32	現像剤 33	現像剤 34	現像剤 35	現像剤 36	現像剤 37	現像剤 38	現像剤 39
トナー濃度		4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
定着性	剥離性	○	○	△	○	△	△	◎	×
耐溶剤性		○	△	○	×	○	○	○	○
トナーの粉砕性		○	○	△	○	×	○	○	○
プリンタ汚染性(フィルタの目詰まり)		○	○	○	○	○	○	△	○

第7表 (続き)

トナー成分	入手先	トナー40	トナー41	トナー42	トナー43	トナー44	トナー45	トナー46	トナー47
バインダ樹脂	花王	バインダ樹脂 8 85	バインダ樹脂 8 77	バインダ樹脂 9 87	バインダ樹脂 9 20	バインダ樹脂 10 87	バインダ樹脂 11 87	バインダ樹脂 12 87	バインダ樹脂 13 87
	花王				バインダ樹脂 8 67				
#25(カーボン)	三菱化学	10	10	10	10	10	10	10	10
N-01 (帯電制御剤)	オリエント化学	2	2	2	2	2	2	2	2
NP105(ポリプロピレン)	三井化学	1	1	1	1	1	1	1	1
カルバワックス	加藤洋行	0	0	0	0	0	0	0	0
550P(ポリプロピレン)	三洋化成	0	0	0	0	0	0	0	0
660P(ポリプロピレン)	三洋化成	0	0	0	0	0	0	0	0
エステル(1)	日本油脂	2	10	0	0	0	0	0	0
	現像剤	現像剤 40	現像剤 41	現像剤 42	現像剤 43	現像剤 44	現像剤 45	現像剤 46	現像剤 47
	トナー濃度	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
定着性	剥離性	○	◎	◎	○	○	△	○	○
耐熱性		○	○	○	○	○	○	○	○
トナーの粉砕性		○	○	○	○	○	○	○	○
プリンタ汚染性 (フィルタの目詰まり)		○	△	×	○	△	○	×	×

第7表 (続き)

トナー成分	入手先	トナー48	トナー49	トナー50	トナー51	トナー52	トナー53	トナー54	トナー55
バインダ樹脂	花王	バインダ樹脂 6 85	バインダ樹脂 2 87.9	バインダ樹脂 2 83	バインダ樹脂 2 88	バインダ樹脂 2 78	バインダ樹脂 2 87	バインダ樹脂 2 87	バインダ樹脂 2 87
	花王								
#25(カーボン)	三菱化学	10	10	10	10	10	10	10	10
N-01 (帯電制御剤)	リエント化学	2	2	2	2	2	2	2	2
NP105(ポリプロピレン)	三井化学	1	0.1	5	0	10	0	0	0
カルナバワックス	加藤洋行	0	0	0	0	0	1	0	0
550P(ポリプロピレン)	三洋化成	0	0	0	0	0	0	1	0
660P(ポリプロピレン)	三洋化成	0	0	0	0	0	0	0	1
エステル(1)	日本油脂	2	0	0	0	0	0	0	0
	現像剤	現像剤 48	現像剤 49	現像剤 50	現像剤 51	現像剤 52	現像剤 53	現像剤 54	現像剤 55
	トナー濃度	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
定着性	剥離性	○	△	○	△	◎	◎	○	○
耐溶剤性		○	○	○	○	○	○	○	○
トナーの粉碎性		○	△	○	×	○	○	○	○
プリンタ汚染性 (フィルタの目詰まり)		○	○	△	○	×	×	△	×

例 1 1

連続印字試験：

前記例 8 で調製した現像剤 3 2、3 7～4 3 及び 4 6 の寿命特性を評価するため、下記の手順で連続印字試験を実施した。

それぞれの現像剤に対応するトナーを樹脂被覆キャリア 1 3 と混合し、トナー濃度 4. 5 重量%の現像剤を調製した。フラッシュ定着機を内蔵した高速プリンタ装置（品番 F 6 7 6 0 D、富士通製）を負帯電トナー用に改造した後、上記のようにして調製した現像剤のそれぞれを使用して普通紙に文書パターンを連続印刷した。プリンタ装置のプロセス速度は 1 2 0 0 mm/秒であり、また、トナー消費量は約 1 kg/時間であった。

それぞれの現像剤の印字試験において、下記の 5 項目の特性に関して評価を行った。得られた結果を下記の第 8 表に示す。

(1) 現像剤の寿命

連続して印刷を行って、途中で現像剤の寿命がつきた枚数を記録した。単位は、万枚である。なお、現像剤の寿命がつきたことは、帯電変化が初期に対して 5 0 % 以上になった時をもって決定した。

(2) 寿命の判定

現像剤の寿命がつきるまでの枚数の大小で寿命を判定した。現像剤の寿命が 1 5 0 万枚以上であるものを「優秀 (◎)」、1 0 0 万枚以上であるものを「良好 (○)」、それ以外のものを「不良 (×)」とした。

(3) 現像剤の寿命時の問題点

現像剤の寿命がつきるまで連続して印刷を行って、寿命時の印字濃度の状態やカブリの状態を観察し、記録した。

(4) 現像剤の初期帯電量

現像剤の初期帯電量 ($\mu\text{C} / \text{g}$) を測定し、記録した。

(5) 現像剤の寿命時帯電量

現像剤の寿命時帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$) を測定し、記録した。

第 8 表

現像剤	現像剤32	現像剤37	現像剤38	現像剤39	現像剤40	現像剤41	現像剤42	現像剤43	現像剤46
トナリ濃度	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
現像剤の寿命 (万ショット)	150万以上	150万以上	120万	150万以上	110万	60万	90万	150万以上	140万
寿命の判定	◎	◎	○	◎	○	×	×	◎	○
寿命時の問題点	-	-	h7j	-	h7j	h7j	h7j	-	h7j
初期帯電量 (μC/g)	20	21	22	20	19	19	20	21	21
寿命時帯電量 (μC/g)	18	18	13	17	10	9	10	17	13

上記した第 7 表及び第 8 表に記載の結果から理解されるように、本発明に従いポリエステル樹脂の分子中にエステル成分を導入した場合には、定着性や耐ボイド性の向上には非常に効果があるが、エステル成分を導入しない場合と比較して、寿命が短くなる傾向がある。この傾向は、エステル成分の分子量が小さいこと及びそれを導入した場合にポリエステル樹脂との相溶性が悪いことに原因して、トナー化の際に分散が困難なため、キャリアへのフィルミングが発生しているためであると考察される。そのため、ポリエステル樹脂中にエステル成分を添加（内添）した場合、長寿命化に効果があることが確認できる。これは、ポリエステル樹脂への相溶性が向上したことで、分散性が向上し、キャリアへのフィルミングの阻止に効果があつたためであろう。

産業上の利用の可能性

以上に説明したように、本発明の電子写真用トナーは、優れたトナー定着強度を実現するとともに、フラッシュ定着に特有のボイドの発生や定着の際の発煙及び悪臭の発生を抑制することができ、トナー成分の昇華による装置の汚染や脱煙脱臭フィルタの目詰まりがなく、効率良く安定して製造でき、また、長期にわたって安定である。また、この電子写真用トナーは、特にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスに使用するのに最適である。本発明のトナーを使用すると、従来のトナーでフラッシュ定着の際に発生した発煙を防止することができるので、発煙に伴う悪臭等の不快感を排除し、フィルタ交換などの煩雑な作業をなくすることができる。

請 求 の 範 囲

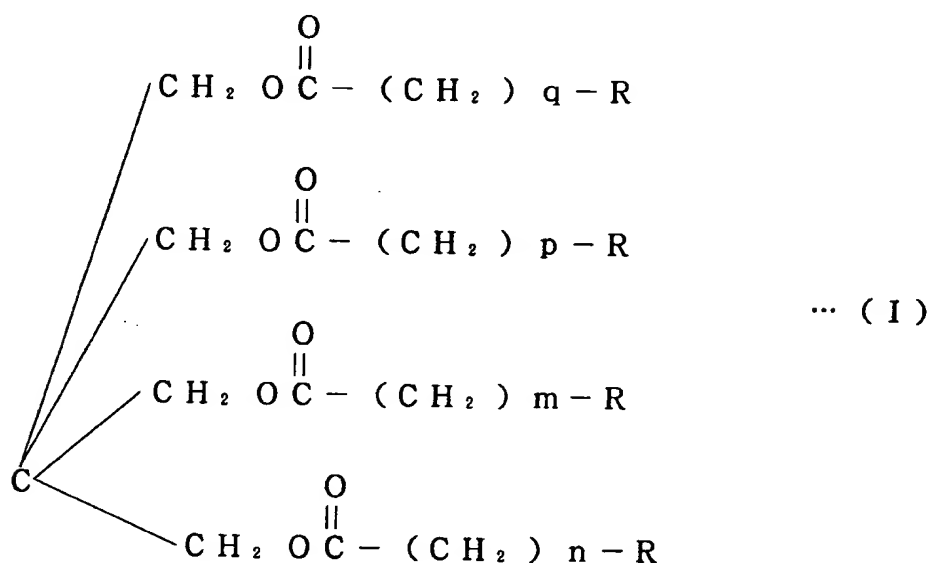
1. 転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、

前記バインダ樹脂が、少なくとも一部にクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂であり、そして

前記トナーが、

ポリプロピレン樹脂、及び

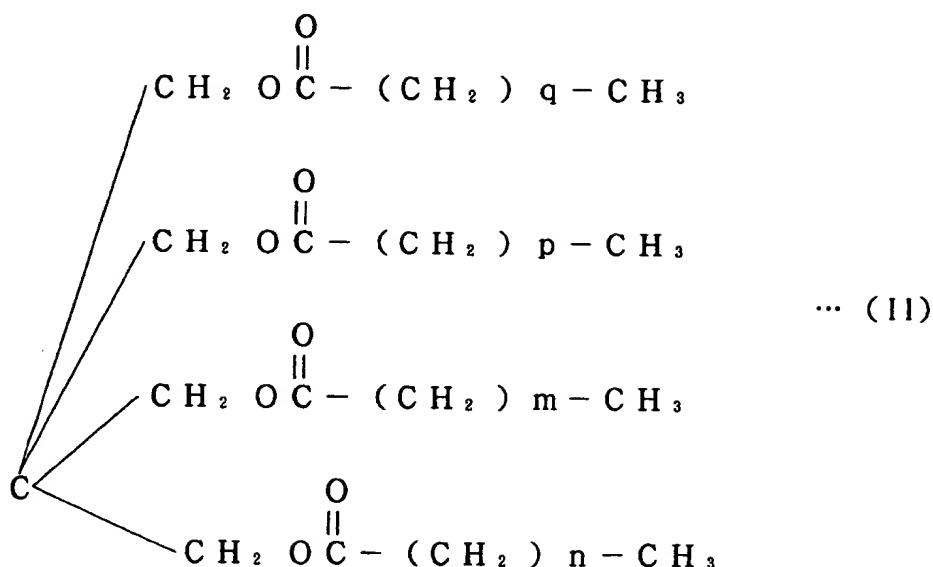
次式 (I) により表されるエステル型構造の樹脂：



(上式において、p、q、m及びnは、それぞれ、16～22の正の整数を表し、そしてRは、同一もしくは異なっていてもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくはは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)

を含んでいることを特徴とする電子写真用トナー。

2. 前記エステル型構造の樹脂 (I) が、次式 (II)：



(上式において、p、q、m及びnは、それぞれ、前記定義に同じである)により表されかつ1,350~1,450の重量平均分子量を有していることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電子写真用トナー。

3. 前記ポリプロピレン樹脂の数平均分子量が少なくとも5,000以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電子写真用トナー。

4. 前記エステル型構造の樹脂(I)は、質量分析による分子量分布において、1,200~1,500の範囲の分子量分布を有する成分を主体にして構成されていて、その範囲において1つのピークを有しており、そして、イオン化効率で、分子量1,420~1,430の成分が45%以上、かつ分子量1,350以下の低分子量成分が10%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電子写真用トナー。

5. 前記ポリエステル樹脂のクロロホルム不溶分が、トナーの全量を基準にして50~95重量%の量で含まれ、前記ポリプロピレン樹脂が、トナーの全量を基準にして0.1~5重量%の量で含ま

れ、そして前記エステル型構造の樹脂（１）が、トナーの全量を基準にして０．５～１５重量％の量で含まれることを特徴とする請求の範囲第１項に記載の電子写真用トナー。

６．画像露光による静電潜像の形成、静電潜像の現像による可視化、可視化された画像の記録媒体への転写及び転写された画像の定着の各工程を含む電子写真法により画像を形成する方法において、

前記静電潜像の現像工程において、請求の範囲第１項～第５項のいずれか１項に記載の電子写真用トナーを含む現像剤を使用し、かつ

前記現像剤の使用により可視化されたトナー画像を前記記録媒体に転写した後に定着する工程において、トナー定着方式として、フラッシュ定着方式を使用することを特徴とする画像形成方法。

７．前記現像剤が２成分系現像剤であり、前記電子写真用トナーと組み合わせて、芯材の表面に樹脂コーティングを施したキャリアを含むことを特徴とする請求の範囲第６項に記載の画像形成方法。

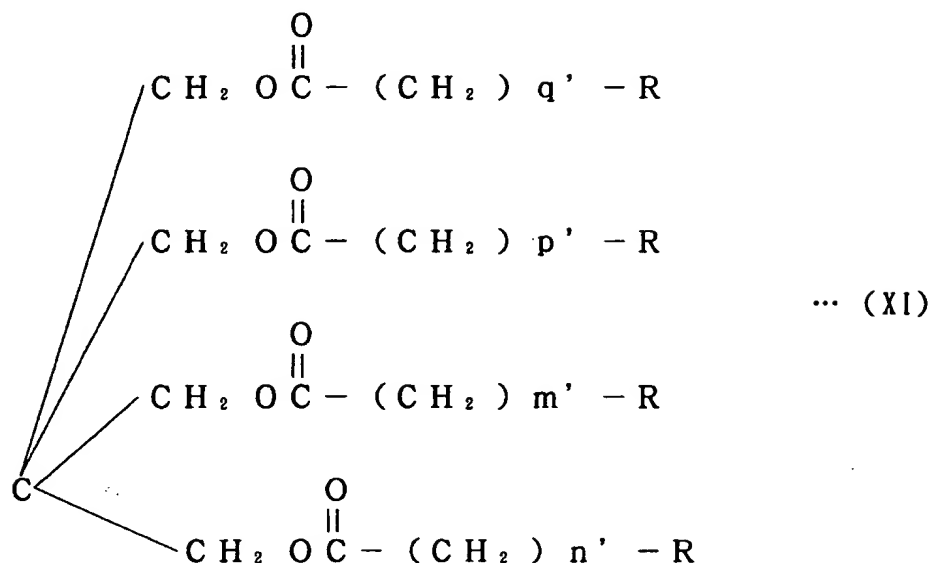
８．前記樹脂コーティングを施したキャリアが、ドーブされたマンガン及び（又は）ドーブされたストロンチウムをキャリア芯材として有し、その表面にシリコン樹脂を主成分とするコート剤が被覆されていることを特徴とする請求の範囲第７項に記載の画像形成方法。

９．前記フラッシュ定着工程において、フラッシュ光の発光エネルギーが０．５～３．０Ｊ／ｃｍ^２でありかつ発光時間が５００～３，０００μｓであることを特徴とする請求の範囲第６項～第８項のいずれか１項に記載の画像形成方法。

１０．転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、

前記バインダ樹脂が、

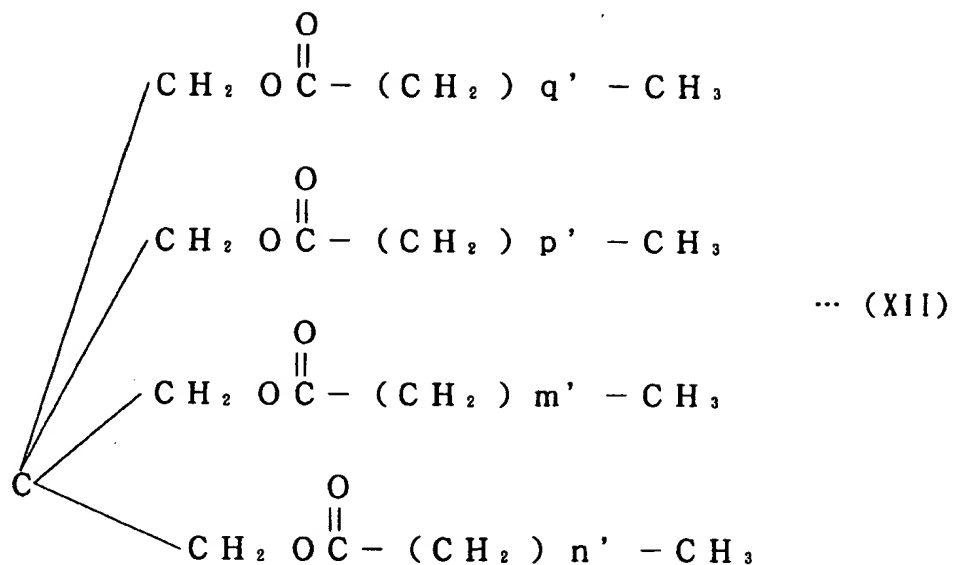
次式 (XI) により表されるエステル成分：



(上式において、 p' 、 q' 、 m' 及び n' は、それぞれ、16～30の正の整数を表し、そしてRは、同一もしくは異なっているもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂であり、そして、

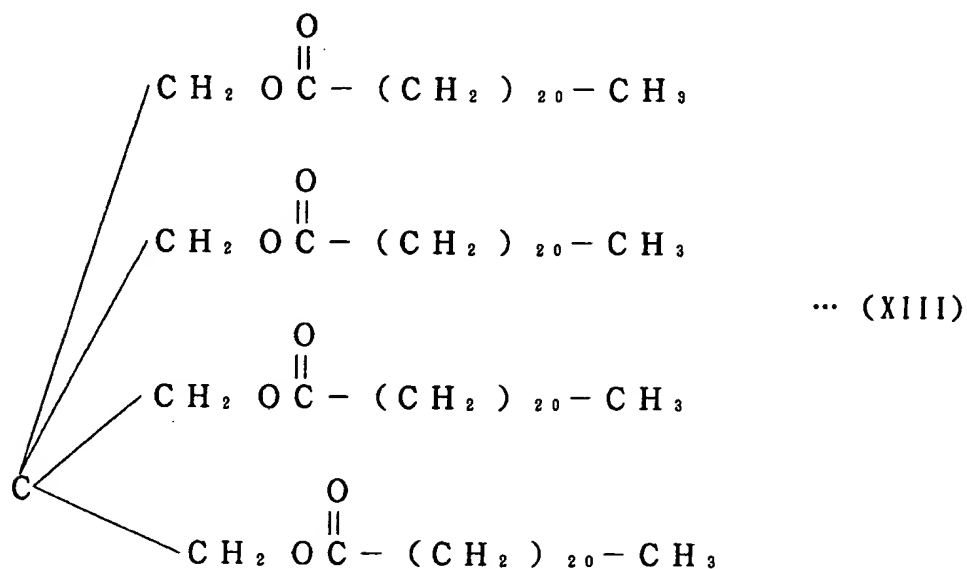
前記トナーが、必要に応じて、前式 (XI) により表されるエステル型構造の樹脂を含んでいることを特徴とする電子写真用トナー。

11. 前記エステル成分 (XI) が、次式 (XII)：



(上式において、 p' 、 q' 、 m' 及び n' は、それぞれ、前記定義に同じである) により表されかつ 1, 200 ~ 2, 200 の重量平均分子量を有していることを特徴とする請求の範囲第 10 項に記載の電子写真用トナー。

12. 前記エステル成分 (XII) が、次式 (XIII) :



により表されることを特徴とする請求の範囲第 11 項に記載の電子写真用トナー。

13. 前記エステル成分 (XI) が、前記ポリエステル樹脂の重合反応工程で導入されたものであることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の電子写真用トナー。

14. 前記ポリエステル樹脂において、前記エステル成分 (XI) が、トナーの全量を基準にして、0.1～10重量%の量で含まれ、かつ前記クロロホルム不溶分が、トナーの全量を基準にして、3～20重量%の量で含まれることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の電子写真用トナー。

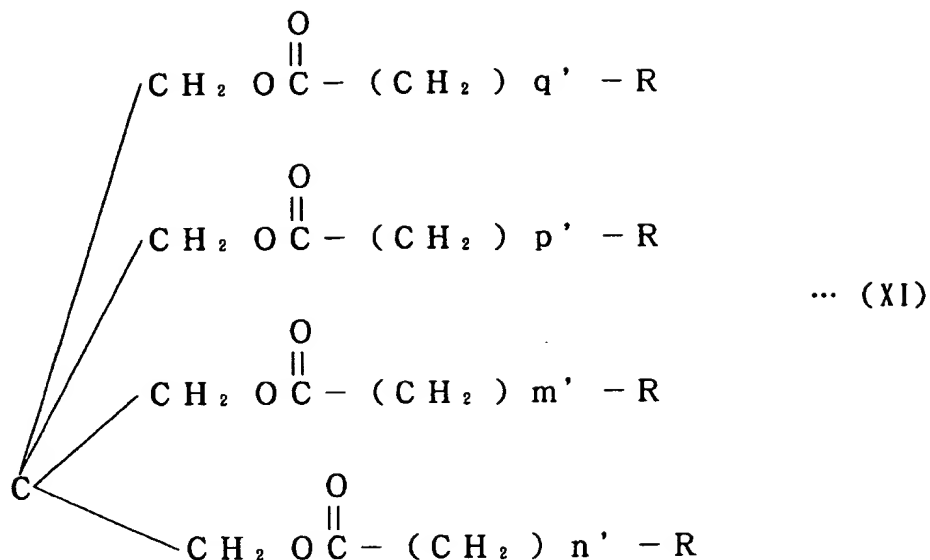
15. 前記ポリエステル樹脂において、前記エステル成分 (XI) が、質量分析による分子量分布において、1,200～2,200の範囲の分子量分布を有する成分を主体にして構成されていて、その範囲において少なくとも1つの最大ピークを有しており、そしてその最大ピークのイオン化率が全体の45%以上であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の電子写真用トナー。

16. ポリプロピレン樹脂を、トナーの全量を基準にして0.1～5重量%の量で含むことを特徴とする請求の範囲第10項～第15項のいずれか1項に記載の電子写真用トナー。

17. 前記ポリプロピレン樹脂の数平均分子量が少なくとも5,000以上であることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の電子写真用トナー。

18. 転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、

前記バインダ樹脂が、次式 (XI) により表されるエステル成分：



(上式において、 p' 、 q' 、 m' 及び n' は、それぞれ、16～30の正の整数を表し、そしてRは、同一もしくは異なっているもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂でありかつ

前記ポリエステル樹脂において、前記エステル成分(XI)を10重量%以上の量で含有する樹脂が少なくとも含まれ、そして

前記トナーが、必要に応じて、前式(XI)により表されるエステル型構造の樹脂を含んでいることを特徴とする電子写真用トナー。

19. 画像露光による静電潜像の形成、静電潜像の現像による可視化、可視化された画像の記録媒体への転写及び転写された画像の定着の各工程を含む電子写真法により画像を形成する方法において、

前記静電潜像の現像工程において、請求の範囲第10項～第18項のいずれか1項に記載の電子写真用トナーを含む現像剤を使用し、かつ

前記現像剤の使用により可視化されたトナー画像を前記記録媒体

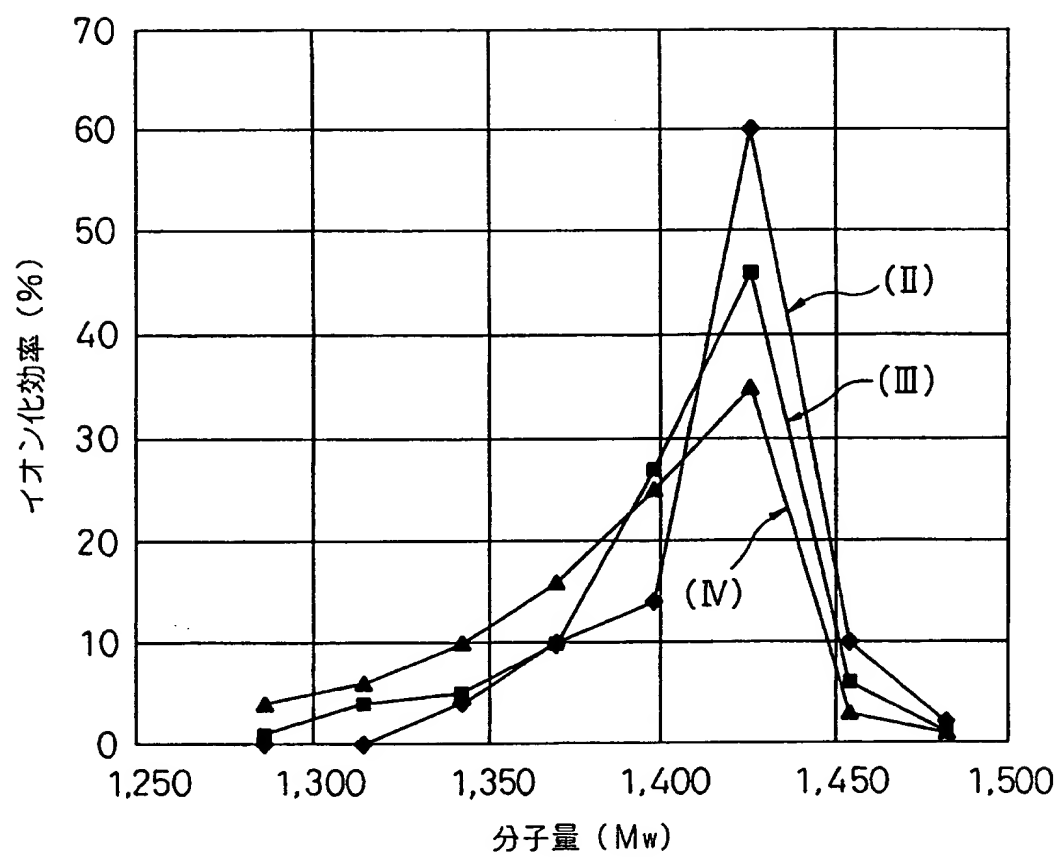
に転写した後に定着する工程において、トナー定着方式として、フラッシュ定着方式を使用することを特徴とする画像形成方法。

20. 前記現像剤が2成分系現像剤であり、前記電子写真用トナーと組み合わせて、芯材の表面に樹脂コーティングを施したキャリアを含むことを特徴とする請求の範囲第19項に記載の画像形成方法。

21. 前記樹脂コーティングを施したキャリアが、ドーブされたマンガン及び（又は）ドーブされたストロンチウムをキャリア芯材として有し、その表面にシリコン樹脂を主成分とするコート剤が被覆されていることを特徴とする請求の範囲第20項に記載の画像形成方法。

22. 前記フラッシュ定着工程において、フラッシュ光の発光エネルギーが $0.5 \sim 3.0 \text{ J/cm}^2$ でありかつ発光時間が $500 \sim 3,000 \mu\text{s}$ であることを特徴とする請求の範囲第19項～第21項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03G 9/087
 G03G 15/20, 108
 G03G 15/08, 507

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G03G 9/087
 G03G 15/20, 108

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-193155, A (Fujitsu Limited), 10 August, 1988 (10.08.88), Claims; page 2, lower right column, line 6 to page 3, upper left column, the last line; page 3, lower right column, line 1 to the last line; page 4, upper right column, line 17 to lower left column, line 6 (Family: none)	1, 6, 10, 14, 19
A	US, 5691096, A (International Business Machines Corporation), 16 January, 1991 (16.01.91) & EP, 391523, A & DE, 69026750, E & JP, 3-7952, A page 1, lower right column, line 11 to page 2, lower right column, line 9; page 3, lower right column, line 18 to page 4, upper right column, line 2	1, 6, 10, 14, 19
A	JP, 5-297626, A (Minolta Camera Co., Ltd.), 12 November, 1993 (12.11.93), Claim 1, Claim 2; Par. Nos. [0004] to [0010], [0015] to [0016], [0024] to [0028], [0030] to [0033] (Family: none)	1, 6, 10, 14, 19
A	JP, 10-301332, A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 13 November, 1998 (13.11.98),	1, 2, 10, 11, 12, 18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
13 June, 2000 (13.06.00)

Date of mailing of the international search report
27 June, 2000 (27.06.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01678

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claim 1, Claim 2, Claim 10; Par. Nos. [0031] to [0034], [0106] (Family: none)	
A	WO, 9923534, A1 (SANYO CHEMICAL IND LTD (JP), 21 May, 1999 (21.05.99) & JP, 11-133665, A & JP, 11-133667, A & JP, 11-133668, A & JP, 11-133669, A & JP, 11-133680, A & JP, 11-133681, A & JP, 11-133666, A Claim 7; Par. Nos. [0023], [0029]	1, 2, 10, 11, 12, 18
A	US, 5595850, A (POWDERTECH CO LTD (JP), 23 January, 1996 (23.01.96) & EP, 691582, A1 & DE, 69509975, E & JP, 8-22150, A Claims 1 to 5; Par. Nos. [0009] to [0016], [0022], [0031] to [0034], [0047] to [0049]	7, 8, 20, 21
A	JP, 6-130851, A (Hitachi Koki Co., Ltd.), 13 May, 1994 (13.05.94), Par. Nos. [0011], [0019] to [0023] (Family: none)	9, 22
	JP, 5-72812, A (Hitachi Koki Co., Ltd.), 26 March, 1993 (26.03.93), Par. No. [0037] (Family: none)	9, 22

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01678

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl' G03G 9/087
G03G 15/20, 108
G03G 15/08, 507

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl' G03G 9/087
G03G 15/20, 108

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 63-193155, A (富士通株式会社) 10.8月. 1988 (10.08.88) 特許請求の範囲、第2頁右下欄第6行~第3頁左上欄末行、第3頁 右下欄第1行~末行、第4頁右上欄第17行~左下欄第6行 (ファミリーなし)	1. 6. 10. 14. 19
A	US, 5691096, A (International Business Machines Corporation) 16.1月. 1991 (16.01.91) &EP, 391523, A &DE, 69026750, E &JP, 3-7952, A 第1頁右下欄第11行~第2頁右下欄第9行、第 3頁右下欄第18行~第4頁右上欄第2行	1. 6. 10. 14. 19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.06.00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯貝 香苗



2H

9607

電話番号 03-3581-1101 内線 3202

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-297626, A(ミノルタカメラ株式会社)12. 11月. 1993(12. 11. 93) [請求項1][請求項2]、[0004]～[0010]、[0015]～[0016]、[0024]～ [0028]、[0030]～[0033] (ファミリーなし)	1. 6. 10. 14. 19
A	JP, 10-301332, A(富士ゼロックス株式会社)13. 11月. 1998(13. 11. 98) [請求項1][請求項2][請求項10]、[0031]～[0034]、[0106] (ファミリーなし)	1. 2. 10. 11. 12 18
A	WO, 9923534, A1(SANYO CHEMICAL IND LTD(JP)) 21. 5月. 1999(21. 05. 99) &JP, 11-133665, A &JP, 11-133667, A &JP, 11-133668, A &JP, 11-133669, A &JP, 11-133680, A &JP, 11-133681, A &JP, 11-133666, A [請求項7]、[0023]、[0029]	1. 2. 10. 11. 12 18
A	US, 5595850, A(POWDERTECH CO LTD(JP))23. 1月. 1996(23. 01. 96) &EP, 691582, A1 &DE, 69509975, E &JP, 8-22150, A [請求項1]～[請求項5]、[0009]～[0016]、[0022]、[0031]～[003 4]、[0047]～[0049]	7. 8. 20. 21
A	JP, 6-130851, A(日立工機株式会社)13. 5月. 1994(13. 05. 94) [0011]、[0019]～[0023] (ファミリーなし)	9. 22
	JP, 5-72812, A(日立工機株式会社)26. 3月. 1993(26. 03. 93) [0037] (ファミリーなし)	9. 22

DESCRIPTION

ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND IMAGE FORMING METHOD

5 TECHNICAL FIELD

The present invention relates to an electrophotographic toner and, more particularly, to an electrophotographic toner, suitable for use in a flash fixing system, which can be used advantageously as a developing agent in various imaging apparatuses employing the electrophotographic system such as, for example, an electrophotographic copying machine, an electrophotographic printer and an electrostatic printing machine. The present invention also relates to an image forming method which employs the electrophotographic toner.

BACKGROUND ART

As is well known, the operation of an electrophotographic system, which has been widely used in copying machines, printers and printing machines, generally includes the following steps of:

- (1) charging a photoconductive material;
- (2) exposing the photoconductive material (formation of a latent image);
- (3) developing the latent image with a developing agent (formation of toner image);
- (4) transferring the toner image onto a recording medium; and
- (5) fixing the transferred toner image.

In the final fixing step (5), a heat roll fixing system which applies pressure to the toner by means of a heated fixing roller thereby to melt and fix the toner, and a flash fixing system which melts and fixes the toner by irradiating it with light such as flashlight are used.

The heat roll fixing system has such advantages that a cheap apparatus can be provided because the toner is

fixed at high temperature under pressure and also the toner surface becomes smooth by pressing with a roller thereby making it possible to enhance the printing density. On the contrary, this fixing system has
5 disadvantages in that the recording paper is curled due to high temperature after the fixation and an offset occurs because the fixing roller is stained with the toner and also has disadvantages in that it is difficult to achieve high speed operation due to curling of the
10 paper and the toner is difficult to fix on a sealed post card whose surface is coated with glue.

On the other hand, the flash fixing system has various noticeable merits, although it has one problem in that a flash tube used as a light source has to be
15 provided at a low price. The typical merits are as follows.

(1) The toner can be fixed on a recording medium without making contact because the toner is melted by exposure to light, and therefore curling of the recording
20 paper and offset are eliminated, although the flash tube used as the light source is expensive, and therefore neither staining of the image (offset) during the contact fixation nor reduction of the resolution (spread of the image caused by passage through upper and lower rollers)
25 is recognized.

(2) The degree of freedom with respect to design of the toner and fixing equipment is large because a specific design for prevention of stain of the image recognized during the contact fixation (for example,
30 addition of wax as a releasant to the toner, application of silicone oil as a releasant onto the fixing roller or the like) is not required.

(3) Fixation can be achieved regardless of the kind (for example, material and thickness) of the recording
35 paper to be used.

(4) High-speed recording can be achieved because neither curling of the recording paper nor offset occurs

after the fixation, as described above, and the image can be fixed easily on a special recording paper such as a sealed post card.

5 In view of many advantages as described above, the flash fixing system has widely been employed in high-speed printers for business use and high-speed copying machines.

10 Describing the flash fixing system in more detail, hitherto, various electrophotographic toners have been specially designed and provided for flash fixation. For example, Japanese Unexamined Patent Publication (kokai) No. 5-107805 (corresponding to U.S. Patent No. 5,330,870) discloses an electrophotographic toner for flash fixation which is less likely to cause odor, white smoke or the
15 like due to decomposition and is capable of fixing without forming voids. This developing composition is characterized in that a polyester resin used as a binder resin is obtained from an acid component, 80 mol% of which is composed of a phthalic acid dicarboxylic acid, and an alcohol component, 80 mol% or more of which is
20 composed of bisphenol A alkylene oxide adduct. Japanese Unexamined Patent Publication (kokai) No. 7-72657 discloses a toner, for an image forming apparatus, which is superior in flash fixability, environmental stability and void resistance. This toner is characterized in that
25 a molecular weight distribution of a polyester polymer used as an essential constituent component has a plurality of molecular weight peaks. A similar toner is also disclosed in Japanese Unexamined Patent Publication (kokai) No. 8-123070. This toner for flash fixation is characterized in that it contains, as an essential constituent component of the toner, polyester and polyether, or polyester modified with polyether.
30 Japanese Unexamined Patent Publication (kokai) No. 8-87128 discloses a toner for flash fixation, which is capable of achieving flash fixability and void resistance at the same time and is less likely to generate a

fixation odor. This toner is characterized in that it contains, as a toner binder, a crosslinkable polyester resin using trimellitic acid and epi-bis type epoxy in combination as a crosslinking component, a number-average
5 molecular weight of the resin being within a range from 2,000 to 4,000, a ratio of a weight-average molecular weight to a number-average molecular weight being within a range from 10 to 25.

As is understood from the above descriptions, it is
10 important for the toner for flash fixation to achieve the flash fixability and void resistance at the same time and to eliminate or reduce an odor generated during the fixation. Therefore, a trial of improving the composition of the polyester resin used as the binder
15 resin has been made to solve these problems in the conventional toners.

It has also been known to use a toner comprising a low viscosity polyester resin free from a chloroform-insoluble content in order to improve the flash
20 fixability. However, when using such a toner, white defects (fine white dotted patterns) peculiar to flash fixation, which are called "voids", occur. The flash fixing system has a problem that, since the temperature of the toner surface is raised to 500°C upon flash
25 exposure, a low-molecular weight component included in the toner, which is liable to be sublimated, scatters thereto thereby to stain the inside a printing apparatus, resulting in clogging of a desmoking/deodorizing filter attached to the printing apparatus. In the conventional
30 printing apparatuses, smoke is removed by attaching a desmoking/deodorizing filter made mainly of active carbon as a principal component in the vicinity of the fixation portion. However, current commercially available filters must be replaced frequently by a new filter because of
35 their short lifetime. In a toner for flash fixation, an improvement in grinding efficiency in the preparation of the toner is required in view of stabilization and cost

reduction of the developing agent. When using the toner in combination with the carrier, prevention of filming on the carrier is also required. If filming of the toner on the carrier can be prevented, it becomes possible to
5 provide a developing agent stable for a long period.

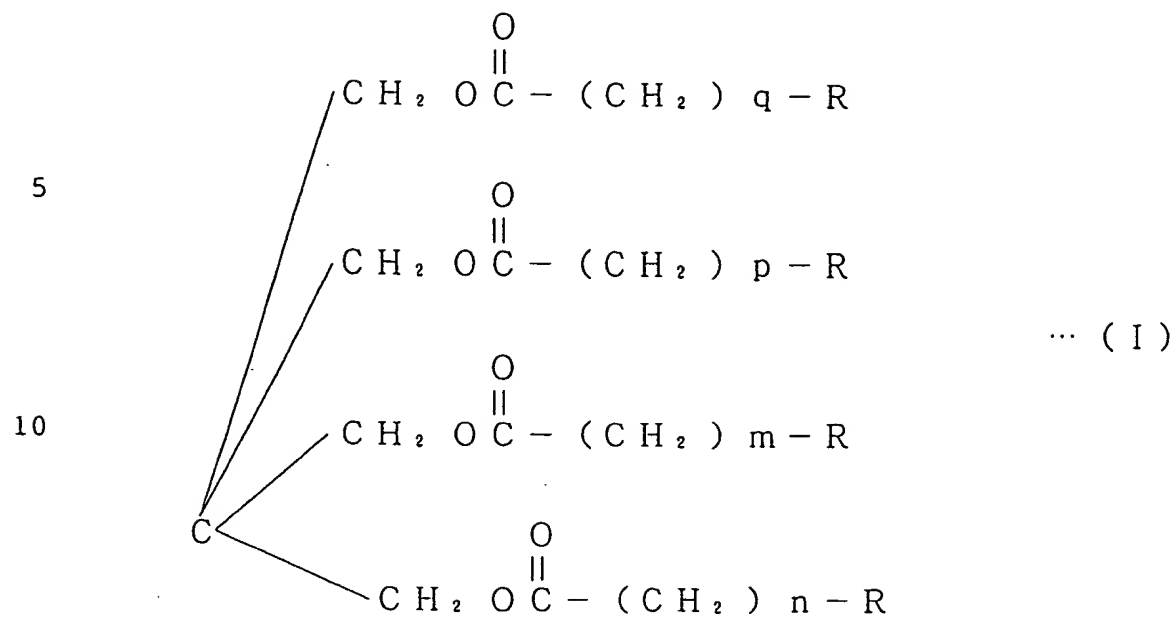
DISCLOSURE OF THE INVENTION

An object of the invention is to provide an electrophotographic toner which can be used in an
10 electrophotographic process employing a flash fixing system, which can realize a remarkable improvement in fixing strength of the tone and prevent the occurrence of voids peculiar to flash fixation and the occurrence of fuming and odor during the fixation, and also which can
15 be prepared in an efficient and stable manner without causing stain of a printing apparatus and clogging of a desmoking/deodorizing filter due to sublimation of a toner component and provide a developing agent stable for a long period.

20 Another object of the invention is to provide an image forming method capable of sufficiently exhibiting the excellent operations and effects of the electrophotographic toner described above.

The objects described above and other objects of the
25 present invention will become apparent from the following detailed description.

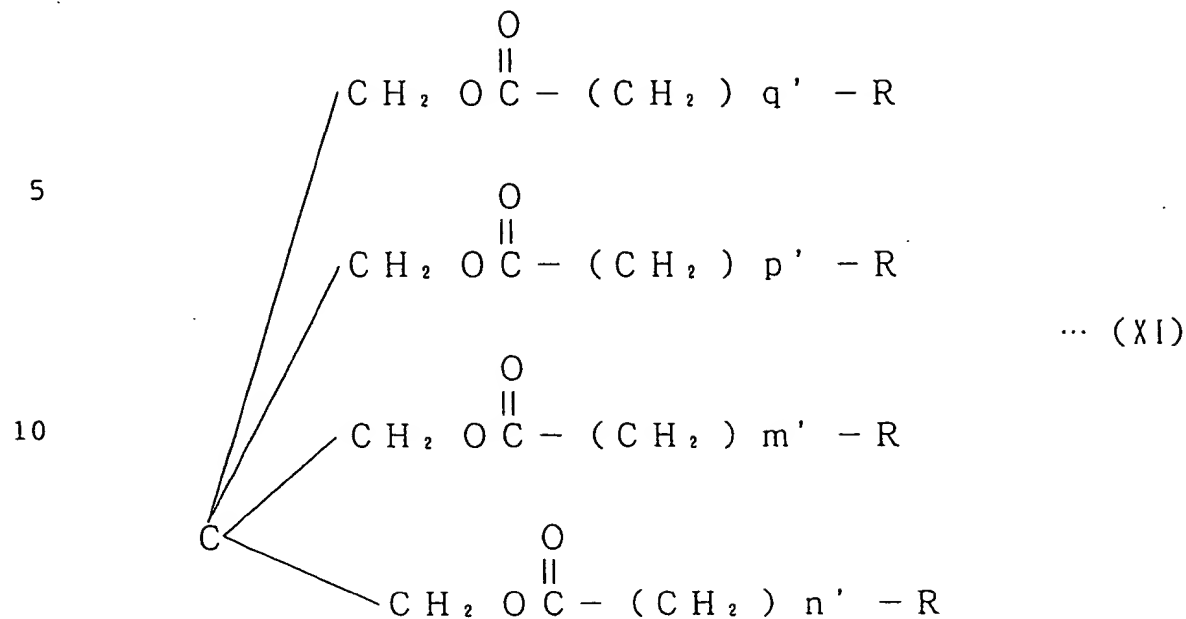
The present invention provides, in one aspect thereof, an electrophotographic toner comprising a binder resin and a colorant, which is used in
30 electrophotographic process employing a flash fixing system for fixation of a transferred toner image, wherein the binder resin is a polyester resin which partially contains a chloroform-insoluble content; and the toner contains a polypropylene resin and an
35 ester type resin represented by the following formula (I):



wherein p, q, m and n each represents a positive integer of 16 to 22 and R may be the same or different and each represents a hydrogen atom or a lower alkyl group having 1 to 4 carbon atoms.

The present invention provides, in another aspect thereof, an electrophotographic toner comprising a binder resin and a colorant, which is used in electrophotographic process employing a flash fixing system for fixation of a transferred toner image, wherein

the binder resin is a polyester resin which contains an ester component represented by the following formula (XI):



15

wherein p' , q' , m' and n' each represents a positive integer of 16 to 30 and R may be the same or different and each represents a hydrogen atom or a lower alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, and contains at least a

20

chloroform-insoluble content; and the toner optionally contains an ester type resin represented by the formula (XI).

25

The present invention provides, in a still another aspect thereof, an electrophotographic toner comprising a binder resin and a colorant, which is used in electrophotographic process employing a flash fixing system for fixation of a transferred toner image, wherein

30

the binder resin is a polyester resin which contains an ester component represented by the above formula (XI) wherein R , p' , q' , m' and n' are as defined above, and contains at least a chloroform-insoluble content;

the polyester resin contains at least a resin containing the above ester component (XI) in the amount of 10% by weight or more; and

35

the toner optionally contains an ester type resin represented by the above formula (XI).

The present invention provides, in a further aspect

thereof, a method of forming an image according to an electrophotographic process which comprises the steps of forming an electrostatic latent image by image exposure, visualizing the electrostatic latent image by
5 development, transferring the visualized image onto the recording medium and fixing the transferred image, wherein

a developing agent containing the electrophotographic toner of the present invention is
10 used in the step of developing the electrostatic latent image; and

a flash fixing system is used as the toner fixing system in the step of fixing the toner image after transferring the toner image, which has been visualized
15 by the use of the developing agent, onto the recording medium.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a graph showing a relationship between the
20 molecular weight and the ionization efficiency of an ester type resin represented by the above formula (I) used in the present invention.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

25 In order to develop an electrophotographic toner which has never been proposed the prior art, that is, an electrophotographic toner which is suited for use in a flash fixing system, remarkably improves the fixing strength of the tone and prevent the occurrence of voids
30 peculiar to flash fixation (provided with void resistance) and the occurrence of fuming and odor during the fixation caused due to the composition of the toner, and also which does not cause stain of a printing apparatus and clogging of a filter due to sublimation of
35 a toner component, the inventors have made careful studies. As a result, they have found that the following features are effective.

(1) use of a binder resin made of a specific polyester resin in combination with a polypropylene resin and a specific ester type resin represented by the formula (I);

5 (2) use of a binder resin made of a polyester resin, which contains a specific ester component and contains at least a chloroform-insoluble content; and

 (3) use of a binder resin made of a polyester resin, which contains a specific ester component and contains at least a chloroform-insoluble content, in combination with
10 a resin which contains the ester component in the concentrated amount.

 For easier understanding of the present invention, the toner having the feature (1) is hereinafter referred to as a "first toner of the present invention", the toner
15 having the feature (2) is referred to as a "second toner of the present invention", and the toner having the feature (3) is referred to as a "third toner of the present invention". Further, for simplification of the description, a common matter in the first, second and
20 third toners will not be described repeatedly.

 As a principle, the electrophotographic toner of the present invention can have a composition similar to that of the toner which has conventionally been used in an
25 electrophotographic method. That is, the toner of the present invention is composed of at least a binder resin and a colorant. As used herein, the term "ester type resin" refers to a resin of the above formula (I) or (XI). In the second and third toners of the present
30 invention, the polyester resin used as the binder resin is a resin which contains an ester component and a chloroform-insoluble content and is referred to as an "ester component/chloroform-insoluble content-containing resin".

35 In the electrophotographic toner (first toner) of the present invention, the polyester resin used as the binder resin essentially contains a chloroform-insoluble

content in a portion of its structure. The reason is that the chloroform-insoluble content in the binder resin can effectively prevent formation of voids during the fixation of the toner. This chloroform-insoluble content is originated from the raw material components of the polyester resin.

The polyester resin containing the chloroform-insoluble content can be used in different amounts in the toner, although it depends on the other resin components. The amount of the polyester resin can usually be defined by the amount of the chloroform-insoluble content based on the total amount of the toner. The polyester resin preferably contains the chloroform-insoluble content in the amount within a range from 3 to 20% by weight, and more preferably from 3 to 10% by weight. When the amount of the chloroform-insoluble content is smaller than 3% by weight, voids are liable to occur because the viscosity of the toner is reduced. On the other hand, when the amount is larger than 20% by weight, adhesion between the toner and the recording medium (for example, recording paper) and adhesion between toners are drastically inhibited. In the present invention, the fixing strength of the toner is evaluated by (1) adhesion between the toner and the recording paper and (2) adhesion between toners, while adhesion between the toner and the recording paper and adhesion between toners are measured by a peeling test for fixed images using an adhesive tape and a rubbing test for fixed images using an adhesive tape.

The polyester resin as the binder resin may be the same as a general-purpose polyester resin, although there is a limitation that the polyester resin must contain a chloroform-insoluble content in a portion of its structure. Suitable chloroform-insoluble content-containing polyester resin includes a polyester resin formed by polymerizing terephthalic acid, isophthalic acid or a mixture thereof as an acid component, an

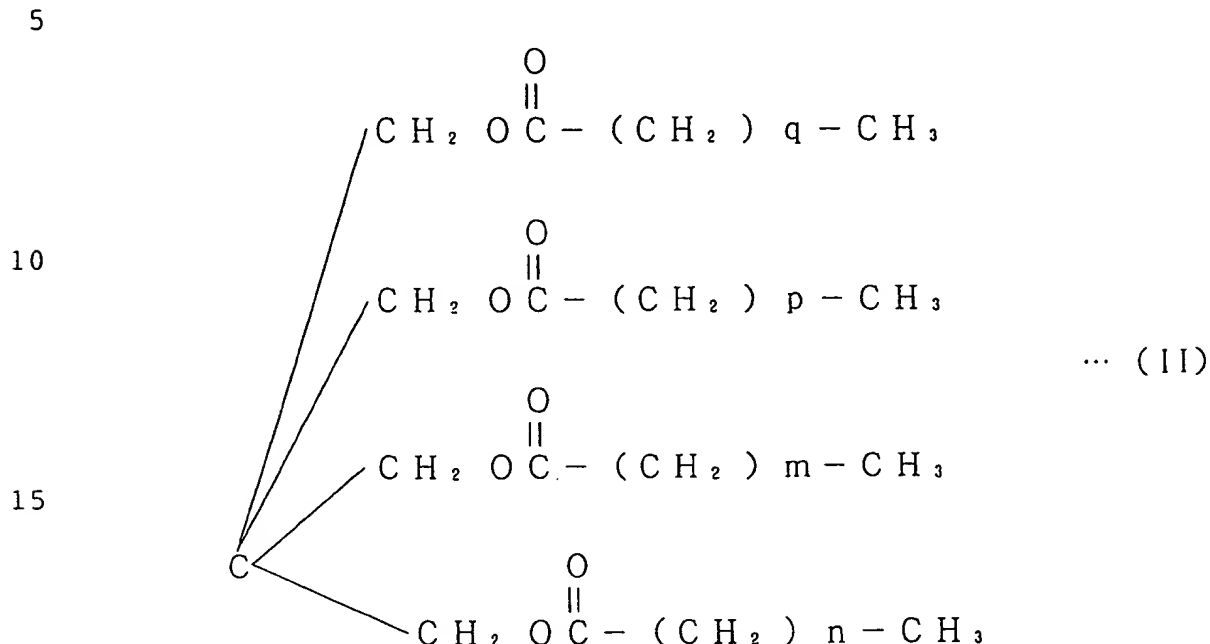
ethylene or propylene adduct of bisphenol A as an alcohol component and trimellitic acid as a crosslinking agent component. This polyester resin preferably has a glass transition temperature (T_g) of 60°C or higher, along with
5 a T_g of 58°C or higher as the toner. When T_g of the toner is lower than 58°C, solidification is likely to occur under a high temperature environment during the transfer.

The polypropylene resin used in combination with the
10 binder resin in the first toner of the present invention is not specifically limited as far as it does not exert an adverse influence on functions and effects of the present invention. The polypropylene resin preferably has a number-average molecular weight of 5,000 or more.
15 When the molecular weight of the polypropylene resin is smaller than 5,000, the polypropylene resin is easily sublimated during the fixation and, therefore, it can not be used in the flash fixing system.

The polypropylene resin can be used in different
20 amounts in the toner, although it depends on the other resin components. The amount of the polypropylene resin is preferably within a range from 0.1 to 5% by weight, and more preferably from 1 to 3% by weight. When the amount of the polypropylene resin is smaller than 0.1% by
25 weight, the rubbing resistance can not be improved, although the resistance to peeling and the grindability of the toner can be improved. On the other hand, when the amount is larger than 5% by weight, problems such as staining of the apparatus and clogging of the filter
30 occur because of sublimation.

The ester type resin of the formula (I) used in combination with the binder resin and the propylene resin in the first toner of the present invention includes various resins within the range defined by the general
35 formula (I). Especially, a resin in which R in the formula may be the same and each represents a methyl group or an ethyl group can be used advantageously. The

ester type resin, which can be used particularly advantageously, is a resin which is represented by the following general formula (II) and has a weight-average molecular weight within a range from 1,350 to 1,450.



20 In the above formula, p, q, m and n are as defined above. In the ester type resin (II), when the molecular weight is smaller than 1,350 (that is, when the resin contains a resin as impurities), clogging of the filter is liable to occur. The reason is as follows. In the

25 case of the ester type resin (I) used in the present invention, clogging of the filter tends to occur depending on a difference in molecular weight due to impurities.

30 The ester type resin (I) described above can be used in different amounts in the first toner, but the amount is preferably within a range from 0.5 to 15% by weight, and more preferably from 1 to 5% by weight. When the amount of the ester type resin (I) is smaller than 0.5% by weight, a satisfactory improvement in fixability

35 cannot be achieved, although the resin itself has the effect of improving the fixability. On the other hand, when the amount is larger than 15% by weight, lowering of

the grindability of the toner and clogging of the filter occur.

It is desired that the ester type resin (I) contains, as a principal component, a component having a molecular weight distribution within a range from 1,200 to 1,500 in a molecular weight distribution as determined by mass spectrometric analysis and also has one peak in this range, while an ionization efficiency of a high-molecular weight component having a molecular weight within a range from 1,420 to 1,430 is 45% or more and an ionization efficiency of a low-molecular weight component having a molecular weight of 1,350 or less is 10% or more. That is because the ester type resin (I) is liable to cause clogging of the filter due to a difference in molecular weight when it contains the low-molecular weight resin as impurities, and is also liable to cause clogging of the filter even if it contains impurities having a molecular weight of 1,350 or less. It is considered that the ester type resin (I), although it contains, as a principal component, a reaction product of pentaerythritol and tetraerucic acid ester, has a slight molecular weight distribution because tetraerucic acid ester contains molecules having a large number of carbon atoms and molecules having a small number of carbon atoms as impurities.

In the following Table 1 and the accompanying Fig. 1, the results of the molecular weight distribution of the ester type resin (II) and other ester type resins (III) and (IV), determined from a ratio of a peak height using a mass spectrograph (manufactured by JEOL Ltd. under the trade name of "SX102A"), are summarized.

Table 1

Molecular weight (Mw)	Ester type structure resin		
	(II)	(III)	(IV)
1286	0	1	4
1314	0	4	6
1342	4	5	10
1370	10	10	16
1398	14	27	25
1426	60	46	35
1454	10	6	3
1482	2	1	1
Total	100	100	100

The first toner of the present invention preferably contains a chloroform-insoluble content-containing polyester resin, a polypropylene resin and an ester type resin (I) in the above ratio, as described above.

Functions and effects of the respective resin components described above are synergistically combined with each other by adding a combination of the resins, thereby making it possible to simultaneously realize an improvement in fixability, reduction of voids, reduction of staining of the apparatus and clogging of the filter, and an improvement in grinding efficiency in the preparation of the toner.

In the first toner of the present invention, excellent functions and effects can be expected in characteristics (including characteristics during use) of the resulting toner, and the first toner may contain arbitrary binder resins (general-purpose binder resins), in addition to the combination of three kinds of the resins described above as far as any adverse influence is not exerted. Examples of suitable additional binder resin (general-purpose binder resin) include polyether-polyol resin, silicone resin, styrene resin, acrylic resin, styrene-acrylic resin, polyvinyl chloride resin, polyvinyl acetate resin, polyvinylidene chloride resin, phenol resin, and epoxy resin. When the amount of the additional binder resin is too large, an adverse influence is exerted on original characteristics of the

resulting toner. Therefore, the amount is preferably within a range from about 20 to 30% by weight based on the total amount of the binder resin.

Describing with respect to the relation with the
5 binder resin, in the first toner of the present invention, the binder resin included therein preferably has a glass transition temperature (T_g) of 60°C or higher, and the glass transition temperature is preferably 58°C or higher after the toner is prepared by
10 mixing the binder resin and other toner components. When T_g of the toner is lower than 58°C, solidification is likely to occur due to an influence of high temperature during transportation of the toner.

The colorant to be dispersed in the binder resin in
15 the first toner of the present invention includes various well-known dyes and pigments and can be arbitrarily selected and used according to the desired color tone in the toner. The preferred dyes and pigments used in the practice of the present invention include the followings:

20 various carbon blacks prepared by conventional methods such as thermal black method, acetylene black method, channel black method, and lamp black method, for example, lamp black (C.I. No.77266); grafted carbon black prepared by coating the surface of carbon black with a
25 resin, for example, inorganic pigment such as iron black; and color dyes and pigments, for example, monoazo red pigment, disazo yellow pigment, quinacridone magenta pigment, anthraquinone dye, nigrosine dye, quaternary ammonium salt dye, and monoazo metal complex salt dye.
30 Specific examples of these dyes and pigments with the color index number include Aniline Blue (C.I. No.50405), Chalco Oil Blue (C.I. No. Azoic Blue 3), Chrome Yellow (C.I. No.14090), Ultramarine Blue (C.I. No.77103), DuPont Oil Red (C.I. No.26105), Quinoline Yellow (C.I.
35 No.47005), Methylene Blue Chloride (C.I. No.52015), Phthalocyanine Blue (C.I. No.74160), Malachite Green Oxalate (C.I. No.42000), and Rose Bengal (C.I. No.45435).

The dyes and pigments described above may be used alone or used in combination to obtain the desired color tone of the toner. The content of the colorant in the toner can vary according to the desired coloring effect, but is preferably within a range from 0.1 to 20% by weight, and more preferably from 0.5 to 10% by weight, based on the total amount of the toner in view of the coloring power during printing, shape retention of the toner and scattering of the toner in order to obtain the best toner characteristics.

The first toner of the present invention may contain various additives, in addition to the binder resins and colorants described above. For the purpose of improving the fluidity of the toner, the first toner may contain various inorganic fine particles as external additives. The inorganic fine particles, which can be used as the external additive in the present invention, usually have a primary particle diameter within a range from 5 nm to 2 μm , and more preferably from 5 to 500 nm. The surface area of the inorganic fine particles is preferably within a range from 20 to 500 m^2/g in terms of a specific surface area as measured by the BET method.

Examples of suitable inorganic fine particles in the practice of the present invention include, but are not limited to, fine particles of silica, alumina, titanium oxide, barium titanate, magnesium titanate, calcium titanate, strontium titanate, zinc oxide, silica sand, clay, mica, wollastonite, diatomaceous earth, chromium oxide, cerium oxide, red iron oxide, antimony trioxide, magnesium oxide, zirconium oxide, barium sulfate, barium carbonate, calcium carbonate, silicon carbide, and silicon nitride. Among these fine particles, fine powders of silica can be used advantageously.

The inorganic fine particles can be added externally to the toner in different amounts, but are preferably used in the amount within a range from 0.01 to 5.0% by weight, and more preferably from 0.01 to 2.0% by weight,

based on the total amount of the toner.

In the toner of the present invention, other conventional external additives, for example, fine fluoroparticles and resin particles such as fine acrylic resin particles may be used, in addition to the inorganic external additives.

The first toner of the present invention may contain charge controlling agents, which are commonly used in this technical field, for the purpose of controlling the chargeability of the toner. Suitable examples of the charge controlling agent include an electron donating substance such as a nigrosine dye, a fatty acid metal salt, a quaternary ammonium salt or the like in case of the positively-charged toner, or an electron accepting substance such as an azo metal-containing dye, a chlorinated paraffin, a chlorinated polyester or the like in case of the negatively-charged toner.

Furthermore, the electrophotographic toner of the present invention can contain, as a releasant or an anti-offset agent, various general-purpose waxes such as low-molecular weight polypropylene wax or polyethylene wax, carnauba wax, montan wax, amide wax or the like. If the toner of the present invention is used in an electrophotographic process which employs a flash fixing system, polypropylene wax is advantageously used to avoid clogging of the filter due to sublimation during the flash fixation.

Summarizing the description of the first toner, in the practice of the present invention the toner components described above can be used in the following ratio based on the total amount of the toner.

Chloroform-insoluble content-containing polyester resin	50 to 95% by weight
Polypropylene resin	0.1 to 5% by weight
Ester type resin	0.5 to 15% by weight

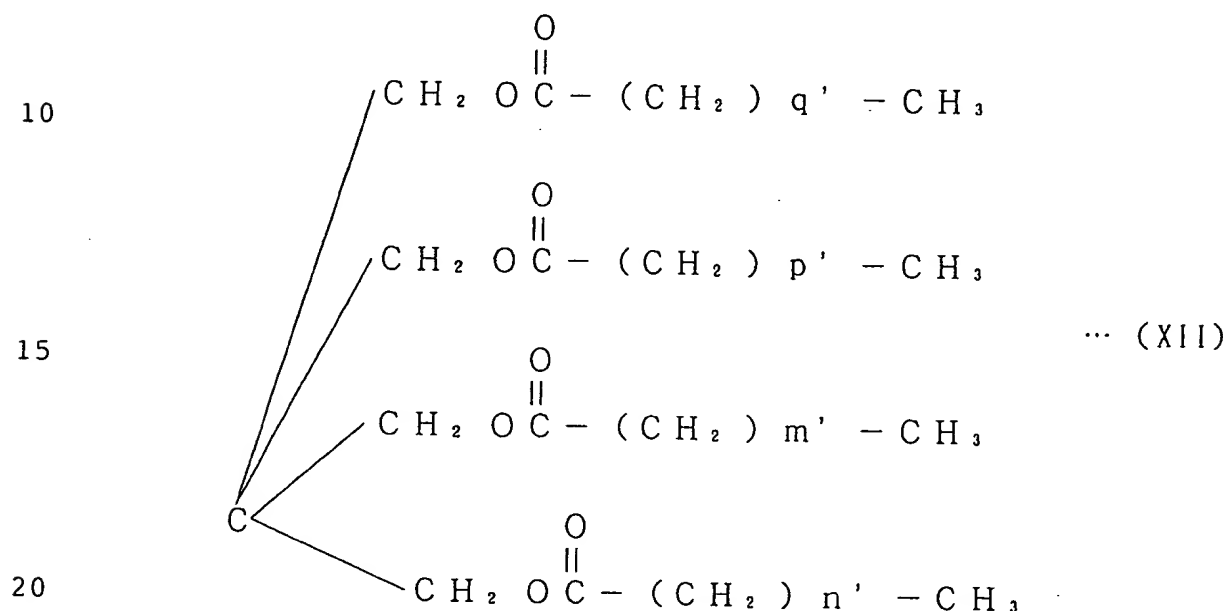
Colorant	0.1 to 20% by weight
Charge controlling agent	1 to 5% by weight
Wax	0 to 5% by weight
External additive	0 to 5% by weight

If necessary, the amount of these toner components may be larger or smaller than the above range.

The electrophotographic toner of the present invention also includes the second and third toners, in addition to the first toner described above. As described previously, in the second and third toners, a polyester resin, which contains an ester component represented by the formula (XI) and at least a chloroform-insoluble content, is used as the binder resin. In these toners of the present invention, excellent fixability and void resistance are achieved at the same time by using a specific ester component/chloroform-insoluble content-containing polyester resin as a constituent component of the binder resin. The grindability in the preparation of the toner can be improved by incorporating a polypropylene resin into the toner, in addition to such a specific polyester resin. If necessary, these toners preferably contain an ester type resin represented by the formula (XI), which is similar to the resin of the formula (I). As is apparent from the following description, these toners are similar to the first toner in the basic composition but are different in the composition of the binder resin, and are characterized in that the ester component of the formula (XI) is added to the polyester resin during the polymerization reaction step.

In the second and third toners of the present invention, the ester component of the formula (XI), which constitutes the polyester resin used as the binder resin, can include various ester components within the range

defined in the general formula (XI). Especially, an ester component in which each R is the same and each represents a methyl group or an ethyl group can be advantageously used. An ester component, which can be used particularly advantageously, is an ester component represented by the following formula (XII).

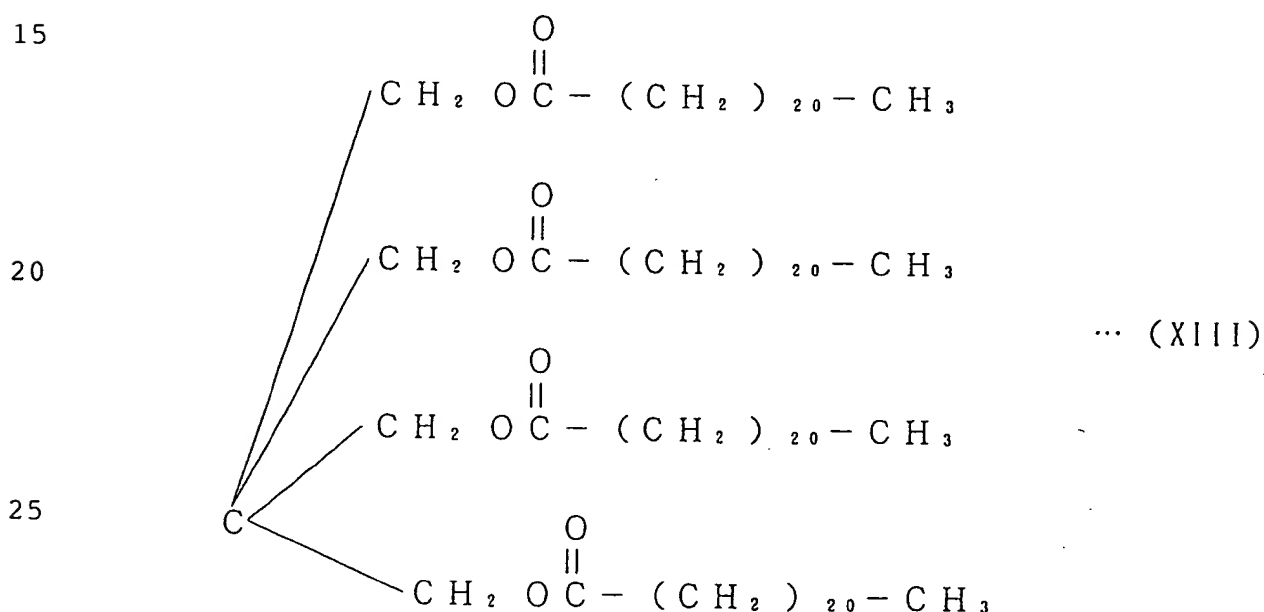


In the above formula, p' , q' , m' and n' are as defined above.

Since such an ester component (XII) is liable to cause clogging of the filter due to a difference in molecular weight, depending on impurities, the weight-average molecular weight is preferably within a range from 1,200 to 2,200 (based on the molecular weight distribution as determined by mass spectrometric analysis). When the molecular weight of this ester component is smaller than 1,200 (i.e., when the ester component contains the resin as impurities), clogging of the filter is liable to occur. If the ester component contains impurities having a molecular weight of 1,000 or less, clogging of the filter becomes more severe. Although the ester type resin contains, as a principal component, a reaction product of pentaerythritol and

tetraerucic acid ester, it has a slight molecular weight distribution because tetraerucic acid ester contains molecules having a large number of carbon atoms and molecules having a small number of carbon atoms as impurities. Such an ester component has at least one maximum peak in a molecular weight distribution within a range from 1,200 to 2,200, while the ionization efficiency of the maximum peak is preferably 45% or more based on the entire component.

In the second and third toners of the present invention, an ester component, which can be used particularly advantageously, is an ester component represented by the following formula (XIII).



In a specific structure polyester resin used in the present invention, the ester component of the formula (XI) contained in the molecule is preferably introduced during the polymerization reaction step of the polyester resin. The polyester component (XI) can be introduced into the polyester resin by adding it at arbitrary stage (timing) of the polymerization reaction step. For example, it may be a stage where a monomer of the polyester resin is added at the initial polymerization

reaction step, or a stage where the polymerization is positively carried out. Alternatively, it may be a final stage of the polymerization reaction step where the polymerization has entered the last stage.

5 In the practice of the present invention, the ester component/chloroform-insoluble content-containing polyester resin contains the ester component and chloroform-insoluble content described above. Such a polyester resin can contain these components in an
10 arbitrary amount, and the amount of the ester component is preferably within a range from 0.1 to 10% by weight, and more preferably from 0.5 to 5% by weight, based on the total amount of the toner. The amount of the chloroform-insoluble content is preferably within a range
15 from 3 to 20% by weight, and more preferably from 3 to 10% by weight, based on the total amount of the toner.

 As described above, the toner of the present invention contains the polypropylene resin, and the amount of the polypropylene resin is preferably within a
20 range from 0.1 to 5% by weight, and more preferably from 0.1 to 3% by weight, based on the total amount of the toner.

 In the toner of the present invention, improvement in fixability, reduction of voids, reduction of stain of
25 the apparatus (clogging of the filter and others), improvement in grinding efficiency in the preparation of the toner and prevention of filming to the carrier can be simultaneously realized by using in combination the components described above in the amount described above.

30 When the amount of the ester component of the formula (XI) is smaller than 0.1% by weight based on the total amount of the toner, the effect of improving the fixability cannot be expected. On the other hand, when the amount is larger than 10% by weight, lowering of the
35 grindability of the toner and clogging of the filter occur. As described above, clogging of the filter is also liable to occur depending on a difference in the

molecular weight caused by the presence of impurities.

When the amount of the chloroform-insoluble content in the polyester resin is smaller than 3% by weight based on the total amount of the toner, the resulting toner has low viscosity and voids are liable to occur. On the other hand, when the amount is larger than 20% by weight, adhesion between the toner and a medium such as recording paper and adhesion between toners are inhibited.

When the amount of the polypropylene resin added additionally to the toner is smaller than 0.1% by weight based on the total amount of the toner, although an improvement in peeling resistance and grindability of the toner can be expected, the rubbing resistance cannot be improved. On the other hand, when the amount is larger than 5% by weight, the flash fixing system cannot be employed because the resin itself is sublimated. When using the polypropylene resin, the molecular weight is also important, in addition to the amount added, and the polypropylene resin preferably has a number-average molecular weight of 5,000 or more. Such a polypropylene resin is usually in the form of wax.

Describing in more detail, in the second and third toners of the present invention, introduction of the above-described ester component to the specific structure polyester resin (binder resin) enables improvement in the compatibility of the binder resin and a reduction in filming of the toners to the carrier.

Since the ester component represented by the formula (XI) originally has poor compatibility with the polyester resin, it is difficult to disperse the ester resin in the preparation of the toner, resulting in severe filming on the surface of the carrier. Although the dispersion can be controlled to some extent by applying a shear force in the kneading step, uniform dispersion cannot be achieved by this method. To remove these disadvantages of the prior art, in the second and third toners of the present invention, the ester component is introduced into the

structure of the polyester resin in the stage of preparing the binder resin, i.e. the stage of polymerizing the polyester resin, to thereby improve the dispersibility and, at the same time, disperse
5 substantially uniformly the ester component in the entire polyester resin, thus making it possible to maintain the fixability and to effectively prevent filming of the carrier.

As in the third toner of the present invention, the
10 dispersibility can be effectively improved by polymerizing or mixing 10% or more of an ester component with a polyester resin to prepare a resin as a masterbatch, followed by mixing the polyester resin formed into the masterbatch with a new polyester resin at
15 the stage of the resin, or mixing the both at the stage of preparing the toner. In case an ester component is further incorporated in the preparation of the toner using a polyester resin prepared by adding the ester component in the resin, the dispersibility can be
20 markedly improved as compared with the case of adding the ester resin in the preparation of the toner. The reason is considered as follows. That is, since the ester component added in the polyester resin has compatibility with the resin, the compatibility with the resin is
25 generally improved by the affinity with the ester added at a later stage and further the micell effect.

The ester component described above can exist in the state of being dispersed in a specific structure polyester resin as the binder resin. In such a case, the
30 ester component can be dispersed in a wide range of particle diameters, but is preferably dispersed in the particle diameter of 5 μm or less. Since the particle diameter becomes smaller in the preparation of the toner when the ester component has such a particle diameter,
35 the dispersion of the ester component of the resulting toner is improved and filming to the carrier is inhibited and, thereby, it becomes possible to obtain a toner

having excellent fixability. As used herein, the term "dispersion particle diameter" refers to an average particle diameter of the ester component dispersed in the polyester resin and can be determined by slicing a polyester resin particle having a diameter of about 1 mm using a microtome, observing the resulting piece of thin foil having a thickness within a range from 0.1 to 0.5 μm , and image-analyzing the results (image data) using a well-known method. As the microscope for observation, for example, a transmission type optical microscope (manufactured by OLYMPUS OPTICAL CO., LTD. under the trade name of "BH-2") and a transmission type optical scanning microscope (manufactured by JEOL Ltd. under the trade name of "JEM2010") can be used.

In the second and third toners of the present invention, excellent functions and effects can be expected in characteristics (including characteristics when used) of the resulting toner and the second, and the third toner may contain additional binder resins, as in the first toner described above, as far as any adverse influence is not exerted. Suitable additional binder resin is an ester type resin of the formula (XI). As in the ester type resin of the above formula (I), this resin is a polyester resin formed by polymerizing terephthalic acid, isophthalic acid or a mixture thereof as an acid component, an ethylene or propylene adduct of bisphenol A as an alcohol component and trimellitic acid as a crosslinking agent component. This polyester resin preferably has a glass transition temperature (T_g) of 60°C or higher and shows T_g of 58°C or higher in the form of the toner. When T_g of the toner is lower than 58°C, solidification is likely to occur under a high temperature environment during the transportation of the toner.

The additional binder resin may be a general-purpose binder resin. Examples of suitable additional binder resin include polyester resin, polyether-polyol resin,

silicone resin, styrene resin, acrylic resin, styrene-acrylic resin, polyvinyl chloride resin, polyvinyl acetate resin, polyvinylidene chloride resin, phenol resin, and epoxy resin. These binder resins can be used
5 alone or in combination. When the amount of the additional binder resin is too large, an adverse influence is exerted on original characteristics of the resulting toner. Therefore, the amount is preferably within a range from about 20 to 30% by weight based on
10 the total amount of the binder resin.

As in the first toner described above, the colorant to be dispersed in the binder resin in the second and third toners of the present invention includes various well-known dyes and pigments and can be arbitrarily
15 selected and used according to the desired color tone in the toner. See, the description of the first toner with respect to suitable dyes and pigments suited for use in the present invention.

The dyes and pigments as the colorant may be used
20 alone or used in combination to obtain the desired color tone of the toner. The content of the colorant in the toner can vary according to the desired coloring effect, but is preferably within a range from 0.1 to 30 parts by weight, more preferably from 0.5 to 22 parts by weight,
25 and most preferably from 5 to 20 parts by weight, based on 100 parts by weight of the toner in view of the coloring power during printing, shape retention of the toner and scattering of the toner in order to obtain the best toner characteristics.

30 As in the first toner described above, the second and third toners of the present invention may contain various additives, in addition to the binder resins and colorants described above. For example, for the purpose of improving the fluidity of the toner, the second toner
35 may contain various inorganic fine particles as external additives. The inorganic fine particles, which can be used as the external additive in the present invention,

usually have a primary particle diameter within a range from 5 nm to 2 μm , and more preferably from 5 to 500 nm. The surface area of the inorganic fine particles is preferably within a range from 20 to 500 m^2/g in terms of a specific surface area as measured by the BET method. The size of the inorganic fine particles used herein can be the same as the size of those used in the first toner.

Similarly, inorganic fine particles suitable for the second and third toners can be the same as those used in the first toner. Suitable inorganic fine particles include silica, alumina and titanium oxide, and fine powders of silica can be advantageously used. These inorganic fine particles can be added externally to the toner in different amounts, but are preferably used in the amount within a range from 0.01 to 5 parts by weight, and more preferably from 0.01 to 2 parts by weight, based on 100 parts by weight of the toner.

As in the first toner, in these second and third toners, other conventional external additives, for example, fluorine fine particles and resin particles such as acrylic fine resin particles may be used, in addition to the inorganic external additives. Similar to the first toner, the second and third toners of the present invention may contain charge controlling agents, which are commonly used in this technical field, for the purpose of controlling the chargeability of the toner and may also contain various general-purpose waxes as a releasant or an anti-offset agent (see, the above description). As described previously, when using this second toner in an electrophotographic process employing a flash fixing system, polypropylene wax is advantageously used to avoid clogging of the filter due to sublimation during the flash fixation.

Summarizing the description of the second and third toners, in the practice of the present invention, the toner components of the second toner described above can be used in the following ratio based on the total amount

of the toner.

Ester component/chloroform-insoluble content-containing polyester resin	50 to 95% by weight
Polypropylene resin	0.1 to 5% by weight
Ester type resin	0 to 10% by weight
Colorant	0.1 to 20% by weight
Charge controlling agent	1 to 5% by weight
Wax	0 to 5% by weight
External additive	0 to 5% by weight

If necessary, the amount of these toner components may be larger or smaller than the above range. In addition, the
5 third toner contains, in the polyester resin, at least a resin containing 10% or more of the ester component described above, in addition to the toner components described above.

The electrophotographic toner (first, second and
10 third toners) of the present invention can be prepared according to various procedures using the toner components described above as the starting materials. For example, the toner of the present invention can be prepared by employing a well-known method such as
15 mechanical grinding and a classifying process where resin blocks with a colorant or the like dispersed therein are ground and classified, or a polymerization method where a monomer is polymerized while mixing a colorant or the like therein thereby forming fine particles. The toner
20 of the present invention is preferably prepared by the mechanical grinding method and, advantageously, in the procedure described below.

The first toner can be advantageously prepared by the following non-limiting procedure.

25 (1) Mixing of materials

A binder resin (chloroform-insoluble content-

containing polyester resin, polypropylene resin and ester type structure resin), a colorant, a charge controlling agent and the like are weighed and mixed uniformly in a powder mixing machine. For the powder mixing machine, 5 for example, a ball mill or the like can be used. The colorant, the charge controlling agent, etc. are dispersed uniformly in the resin binder.

(2) Melt kneading

The mixture thus obtained is heated to melt and is 10 kneaded by using a screw extruder (extruder), roll mill, kneader or the like. The colorant particles are changed into fine particles and at the same time the components are dispersed uniformly.

(3) Solidification with cooling

15 After the completion of the kneading, the kneaded mixture is solidified by cooling.

(4) Grinding

The solidified mixture is first ground into coarse particles with a coarse grinder such as hammer mill or 20 cutter mill, and then ground into fine powder with a finer grinder such as jet mill.

(5) Classification

The fine powder made by fine grinding is classified so as to remove particles which are too small and could 25 result in lower fluidity of the toner and scattering of the toner, and particles which are too large and result in degradation of picture quality. For example, a wind classifier that utilizes a centrifugal force may be used as a classification apparatus to obtain a toner in the 30 form of desired spherical fine particles having an average particle diameter within a range from about 0.5 to 50 μm , and preferably from about 1 to 15 μm .

(6) Surface treatment

In the last step, the toner particles may be coated 35 with hydrophobic silica or titanium oxide, or with another additive added as required, for the purpose of improving the fluidity of the toner. A high speed flow

mixer may be used in the surface treatment.

The second and third toners can also be prepared advantageously by the same procedure as in the above method of preparing the first toner.

5 The toner of the present invention may be either a magnetic toner or a non-magnetic toner, and a developing system using the same may be either a two-component system using a toner and a carrier or a one-component system using only a toner. In a high speed printer, the
10 two-component system can be advantageously used in view of its long life.

 In the case of the toner for use in the two-component system, various carrier materials such as iron
15 powders and ferrite powders are well known as the carriers, to be used in combination with the toner, in this technical field. In the practice of the present invention, a material obtained by coating a core material can be advantageously used as the carrier in order to
20 develop more satisfactorily. As the core material of the carrier, for example, a manganese-strontium (Mn-Sr) or manganese-magnesium (Mn-Mg) material having about 65 to 75 emu/g is most preferred. Highly magnetized (about 200 emu/g) iron powders and magnetite (about 90 emu/g) are
25 preferred in view of security of the image density, although striation may occur in the print. A copper-zinc (Cu-Zn) material having low magnetization intensity (about 60 emu/g) is preferred because the carrier is liable to be deposited.

 The core material of the carrier is preferably used
30 in the form of particles and the average particle of the core material in the form of particles is preferably within a range from 20 to 100 μm , and more preferably within a range from 60 to 90 μm . When the average particle of the core material in the form of particles is
35 smaller than 20 μm , the content of fine powders increases in the distribution of the carrier particles and the

magnetization intensity per one carrier particle is reduced, resulting in scattering of the carrier. On the other hand, when the average particle of the core material in the form of particles is larger than 100 μm ,
5 the specific surface area is reduced, resulting in scattering of the toner. In case of full color printing with a substantial solid portion, reproduction of the solid portion becomes poor.

The coating to be formed on the carrier core
10 material is preferably resin coating, and more preferably coating made of a silicone resin or a modified silicone resin, because the silicone resin or modified silicone resin can contribute to a long life of the carrier. Furthermore, the silicone resin or modified silicone
15 resin may be used alone or in combination. To achieve prolongation of the life, an additional component is preferably added to the silicone resin or modified silicone resin. Examples of suitable additional additive include nigrosine and a complex thereof, and a compound
20 such as sodium stearate may further added to such a component.

The amount of the coating of the silicone resin or modified silicone resin can vary widely depending on the desired effects, and is usually within a range from 0.1
25 to 5.0% by weight, preferably from 0.15 to 2.0% by weight, and more preferably from 0.8 to 1.5% by weight, based on the total amount of the core material coated with the resin. When the amount of the resin coating is smaller than 0.1% by weight, a uniform resin coating can
30 not be formed on the surface of the carrier if the surface area index of the carrier core material used in the present invention is within a range from 1.0 to 2.1. On the other hand, when the amount of the resin coating is larger than 5.0% by weight, the resin coating becomes
35 too thick and thus granulation of carrier particles occurs and uniform carrier particles cannot be obtained.

The resin coating can be formed on the surface of

the carrier core material according to various methods. Preferably, a resin solution prepared by dissolving a silicone resin, a modified silicone resin and an additional component such as nigrosine, which is optionally added, in an appropriate solvent, can be applied on the surface. Examples of the solvent, which can be used to prepare the resin solution, include toluene, xylene, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and butylcellosolve acetate. These solvents may be used alone or in combination.

After the completion of formation of the resin coating, the solvent is vaporized by drying and the resin coating is baked. The baking device may be either an external heating device or an internal heating device and, for example, a fixed or flow type electric furnace, a rotary electric furnace, and a burner furnace can be used. A baking device utilizing microwaves may be used. The baking temperature is preferably within a range from 180 to 300°C, and more preferably from 220 to 280°C. When the baking temperature is lower than 180°C, the resin coating cannot be sufficiently solidified. On the other hand, when the baking temperature is higher than 300°C, the resin itself is partially decomposed and thus the surface layer of the resin is roughened and a uniform resin coating cannot be obtained.

The present invention provides, in a still further aspect thereof, a method of forming an image by using an electrophotographic process. This image forming method includes the steps of (1) forming an electrostatic latent image by image exposure, (2) visualizing the electrostatic latent image by development, (3) transferring the visualized image onto the recording medium and (4) fixing the transferred image, as described previously, and is particularly characterized in that:

a developing agent containing an electrophotographic toner (first, second or third toner) is used in the step (2) of developing the electrostatic

latent image, and

a flash fixing system is used as the toner fixing method in the step (4) of fixing the image after transferring the image, which has been visualized by the use of the developing agent, onto the recording medium.

The image forming method of the present invention can be carried out by using procedures and apparatuses, which have conventionally been used in the prior art. Typical procedure for formation of the image includes the following steps:

Charging of photosensitive material:

The surface of a photoconductive insulator such as a photosensitive drum is charged with positive or negative electrostatic charge. Examples of the photoconductive material include inorganic photoconductive material such as amorphous silicon or selenium and organic photoconductive material such as polysilane or phthalocyanine.

Exposure of photosensitive material (formation of latent image):

After the completion of a uniform charging step, the electrostatic charge on the insulating material is partially erased by irradiating the photoconductive insulator with light with any of various means, thereby forming an electrostatic latent image. For example, the surface charge can be erased from specific portions by irradiating with laser beam, so as to form the electrostatic latent image on the photoconductive insulator according to the image information. A so-called "back light system" in which developing is made by irradiating the portion to be developed with light from the back surface of the photoconductive insulator may be employed.

Development of latent image with toner:

Then the electrostatic latent image thus formed is visualized by depositing the fine powder of the toner (developing agent) on the latent image portion where the

electrostatic charge remains on the photoconductive insulator. As previously described, this developing system may be either a one-component system or a two-component system. Thus, a toner image can be obtained.

5 Transfer of toner image onto recording medium:

 The visualized image is electrostatically transferred onto the recording medium such as recording paper to obtain a print.

 Fixation of transferred toner image:

10 The toner image transferred electrostatically onto the recording medium is melted and fixed by the flash fixing system. Although conditions of flash fixation can vary widely, it is preferred to set the energy of flashtube within a range from 0.5 to 3.0 J/cm² and to set
15 duration of the flashlight within a range from 500 to 3,000 μ s. The reason why the energy of flashlight and duration of the flashlight should be controlled as described above is as follows. That is, when the energy of flashlight is too large and the duration of the
20 flashlight is too long, the paper as the recording paper is likely to burn when using a toner having good fixability. According to the image forming method of the present invention, comparable operations and effects can be obtained even when using a heat roll fixing system and
25 other fixing systems in place of the flash fixing system because of fixation of the transferred toner image.

EXAMPLES

 The present invention will be further described with
30 reference to the examples thereof. In the following examples, parts are by weight unless otherwise specified. Amounts of the respective toner components and carrier components described in Tables 2 to 4 are expressed in parts by weight.

35 Example 1

 Preparation of toner 1:

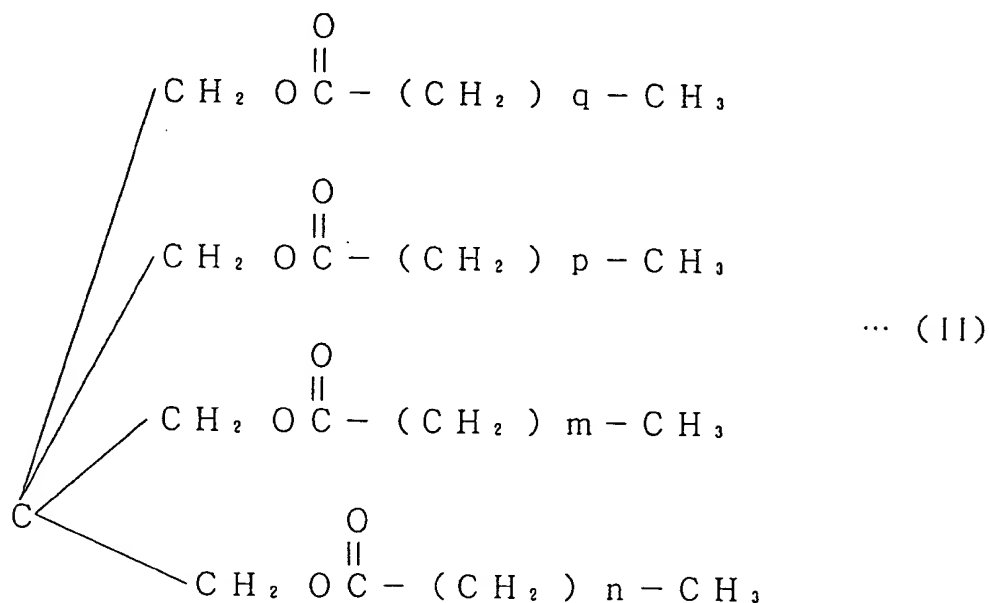
 As described in Table 2 below, the following toner

components were prepared in the amount described below.

Polyester resin containing 5% by weight of chloroform-insoluble content (propylene oxide adduct of bisphenol A, prepared by using terephthalic acid and trimellitic acid as a raw material component, glass transition temperature: 62 to 66°C, acid value: about 20 mgKOH/g, manufactured by Kao Corp.) 84 parts

Polypropylene resin (weight-average molecular weight: 10,000, 2 parts, manufactured by Mitsui Chemicals under the trade name of "NP105") 2 parts

Ester type resin (II) (see the following formula, manufactured by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) 3 parts



Colorant	Carbon (#25, manufactured by Mitsubishi Chemical)	10 parts
Charge controlling agent	Sulfonic acid polymer (manufactured by Hodogaya Chemical CO., Ltd. under the trade name of "T-95")	1 part

5 These toner components were preliminary mixed by charging in a ball mill and then the mixture was melted and kneaded in an extruder heated to 160°C. After cooling the kneaded mixture to solidify, the solid mixture was ground by a hammer mill and then ground into a fine powder in a jet mill. The fine powder thus
10 obtained was classified by an air flow classifier,

thereby to obtain black fine spherical particles having a volume-average particle diameter of 8.5 μm . To the fine particles of toner thus obtained, 1.5 parts by weight of hydrophobic fine silica particles (manufactured by
5 Clariant Japan Co., Ltd. under the trade name of "H2000/4") were externally added in a Henschel mixer. As a result, an yellow toner in the form of fine spherical particles having an average particle diameter of 8.5 μm was obtained. The resulting toner in the form of fine
10 spherical particles is referred to as "toner 1", hereinafter.

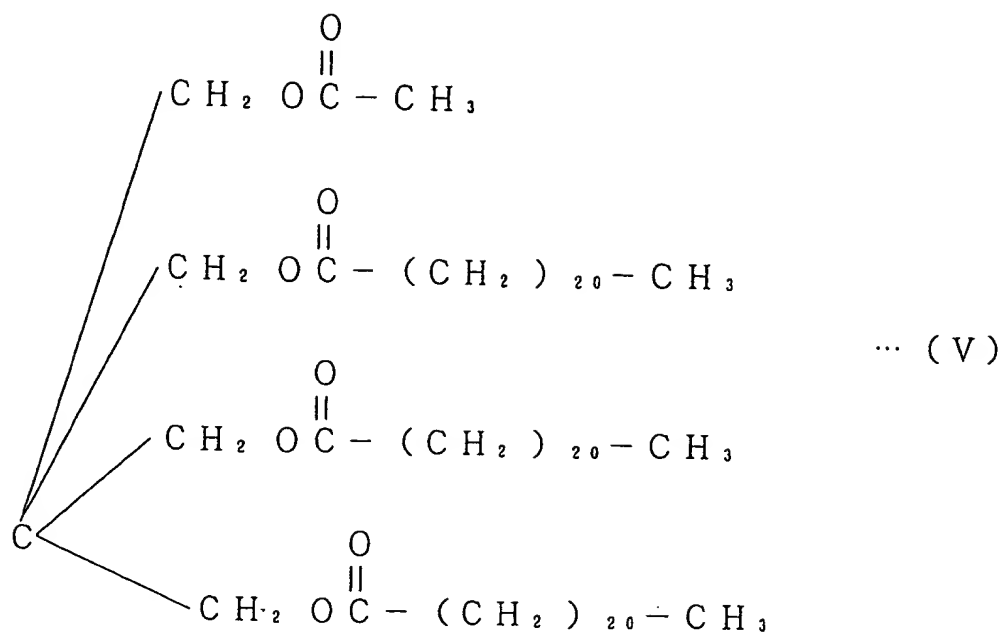
Example 2

Preparation of toners 2 to 31:

15 The same method as in Example 1 was repeated to prepare toners in the form of fine spherical particles. In these examples, as described in Tables 2 and 3 described hereinafter, combinations and amounts of toner components were changed. Change points of the respective toners are summarized as follows.

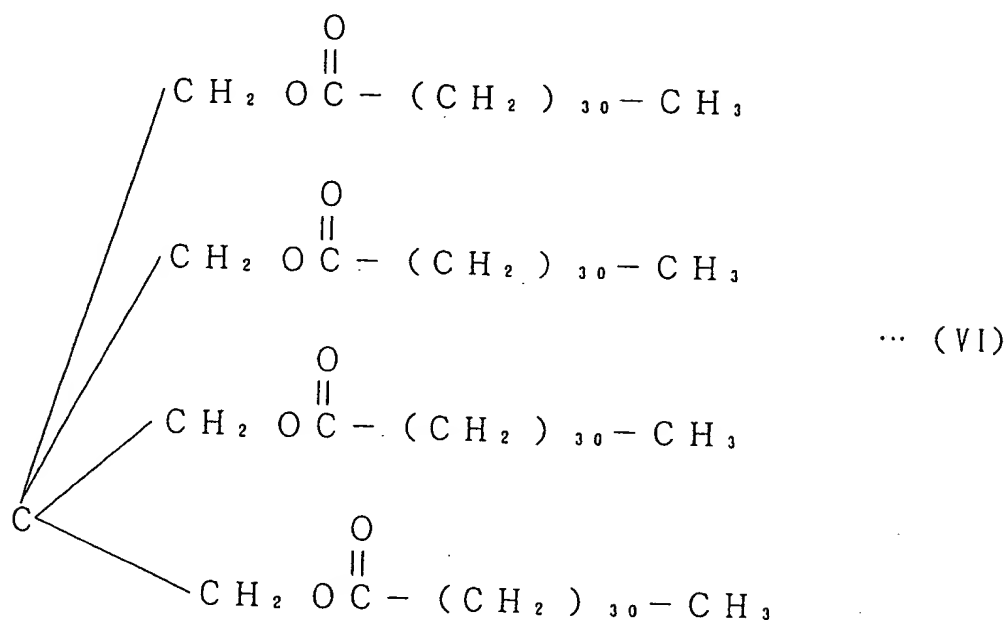
"Toner 2"	
Chloroform-insoluble content in polyester resin	10% by weight
"Toner 3"	
Chloroform-insoluble content in polyester resin	20% by weight
"Toner 4"	
Chloroform-insoluble content in polyester resin	30% by weight
"Toner 5"	
Chloroform-insoluble content in polyester resin	3% by weight
"Toner 6"	
Polyester resin	85.5 parts
Chloroform-insoluble content in polyester resin	2% by weight
Polypropylene resin	0.5 parts
"Toner 7"	
Polyester resin	85.5 parts
Polypropylene resin	0.5 parts
"Toner 8"	
Polyester resin	85.99 parts
Polypropylene resin	0.01 parts
"Toner 9"	
Polyester resin	81 parts

Polypropylene resin	5 parts
"Toner 10"	
Polyester resin	79 parts
Polypropylene resin	7 parts
"Toner 11"	
Polyester resin	86 parts
Ester type resin (II)	1 part
"Toner 12"	
Polyester resin	86.5 parts
Ester type resin (II)	0.5 part
"Toner 13"	
Polyester resin	72 parts
Ester type resin (II)	15 part
"Toner 14"	
Polyester resin	67 parts
Ester type resin (II)	20 part
"Toner 15"	
Ester type resin (III)	3 parts
"Toner 16"	
Ester type resin (IV)	3 parts
"Toner 17"	
Polyester resin	79 parts
Chloroform-insoluble content in polyester resin	10% by weight
Magnetic powder (manufactured by Kanto Denka Kogyo Co., Ltd. under the trade name of "KEP-S")	5 parts
"Toner 18"	
Polyester resin	42 parts
Chloroform-insoluble content in polyester resin	10% by weight
Polyether polyol resin (manufactured by Mitsui Chemicals)	42 parts
"Toner 19"	
Polyester resin	42 parts
Chloroform-insoluble content in polyester resin	10% by weight
Styrene-acrylic resin (manufactured by Mitsui Chemicals)	42 parts
"Toner 20"	
Polyester resin	85 parts
Magenta pigment (manufactured by Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd. under the trade name of "ECR181")	10 parts
"Toner 21"	
Comparative ester type resin (V) (see the following formula, manufactured by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.)	3 parts



"Toner 22"

Comparative ester type resin (VI) (see the following formula, manufactured by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) 3 parts



"Toner 23"

Montan wax (manufactured by Clariant (Japan) K. K. under the trade name of "KP302") 3 parts

"Toner 24"

Montan wax (manufactured by Clariant (Japan) K. K. under the trade name of "OP") 3 parts

"Toner 25"

Polyethylene wax (number-average molecular weight: 900, manufactured by Mitsui Chemicals under the trade name of "100P") 3 parts

"Toner 26"

Polyethylene wax (manufactured by Clariant (Japan) K. K. under the trade name of "PE520") 3 parts

"Toner 27"

Carnauba wax (manufactured by Kato Yoko K. K.) 3 parts

"Toner 28"

Amide wax (manufactured by Clariant (Japan) K. K. under the trade name of "9615A") 3 parts

"Toner 29"

Polypropylene wax (number-average molecular weight: 4,000, manufactured by Sanyo Chemical Ind. under the trade name of "550P") 2 parts

"Toner 30"

Polypropylene wax (number-average molecular weight: 3,000, manufactured by Sanyo Chemical Ind. under the trade name of "660P") 2 parts

"Toner 31"

Polyethylene wax (number-average molecular weight: 8,000, manufactured by Mitsui Chemicals Ind. under the trade name of "800P") 3 parts

Example 3

Preparation of carrier 1:

5 Manganese-strontium (Mn-Sr) ferrite particles (Powdertech Co.) having an average particle diameter of 80 μm as a carrier core material were prepared and then the surface of this core material was coated with a silicone resin (solid content: 20% by weight, manufactured by TORAY DOW CORNING SILICONE CO., LTD. 10 under the trade name of "SR2411") containing a mixture of a nigrosine complex and sodium stearate (manufactured by Orient Chemical Industries Co., Ltd. under the trade name of "N-11") in a coating weight of 0.1% by weight using a fluidized bed. After the completion of coating, the 15 coated core material was baked at a temperature of 250°C for three hours. As a result, a Mn-Sr ferrite carrier coated with a silicone resin was obtained. The resulting carrier is referred to as "carrier 1", hereinafter.

Example 4

Preparation of carriers 2 to 12:

5 The same method as in Example 3 was repeated to prepare carriers coated with a resin. In these examples, as described in Table 4 described hereinafter, core materials and coating agents of carrier components were changed. Change points of the respective carriers are summarized as follows.

"Carrier 2"	
Silicone resin	99.5 parts
Mixture of nigrosine complex and sodium stearate	0.5 parts
"Carrier 3"	
Silicone resin	99 parts
Mixture of nigrosine complex and sodium stearate	1 part
"Carrier 4"	
Silicone resin	98 parts
Mixture of nigrosine complex and sodium stearate	2 parts
"Carrier 5"	
Silicone resin	95 parts
Mixture of nigrosine complex and sodium stearate	5 parts
"Carrier 6"	
Silicone resin	100 parts
"Carrier 7"	
Silicone resin	99 parts
Nigrosine (manufactured by Orient Chemical Industries Co., Ltd. under the trade name of "EX")	1 part
"Carrier 8"	
Silicone resin	99.5 parts
Nigrosine (manufactured by Orient Chemical Industries Co., Ltd. under the trade name of "EX")	0.5 parts
"Carrier 9"	
Silicone resin	95 parts
Nigrosine (manufactured by Orient Chemical Industries Co., Ltd. under the trade name of "EX")	5 parts
"Carrier 10"	
Silicone resin	99 parts
Mixture of nigrosine complex and sodium stearate	1 part
Cu-Zn ferrite particles having an average particle diameter of 80 μ m	10,000 parts
"Carrier 11"	
Silicone resin	99 parts
Mixture of nigrosine complex and sodium stearate	1 part
Magnetite particles having an average particle diameter of 80 μ m	10,000 parts

"Carrier 12"	
Silicone resin	99 parts
Mixture of nigrosine complex and sodium stearate	1 part
Iron powders having an average particle diameter of 80 μm	10,000 parts

Example 5

Printing test:

5 To evaluate printing characteristics such as
fixability of the toners 1 to 31 prepared in Examples 1
and 2, a printing test was carried out in the following
procedure.

10 The toner and the carrier 3 coated with a silicone
resin prepared in Example 4 were mixed to prepare a
developing agent having a toner concentration of 4.5% by
weight.

15 After modification of a high speed printing machine
(F6760D, manufactured by Fujitsu Corp.) with a built-in
flash fixing device into that suitable for negatively
charging toner, document patterns were continuously
printed on plain paper using each developing agent
described above. A process speed of the printing machine
was 1,200 mm per second and the quantity of the toner
consumed was about 1 kg per hour.

20 In the printing test using each developing agent,
evaluation was carried out with respect to
characteristics of the following four items. The results
are shown in Tables 2 and 3 below.

(1) Fixability

25 The fixability of the toner was evaluated for both
peelability and rubbing resistance.

(Peelability)

30 The fixability was evaluated from the degree of the
durability to a peeling treatment of toner printing.
After sticking Mending Tape (manufactured by Sumitomo 3M)
on the printed surface of the printed sample while
applying a load of 600 g, the tape was peeled off. After
peeling off the tape, a change in printing density was

measured by an optical densitometer. Prints with a change in printing density of 10% or less were rated that they have good fixability (expressed by the symbol O in the tables), while others were rated that they have poor fixability (expressed by the symbol x in the tables).

(Rubbing resistance)

The rubbing resistance was evaluated from the degree of the durability to a rubbing treatment of toner printing. A rubbing operation of rubbing while pressing a white paper against the printed surface of the printed sample at a force of 20 g/cm² was repeated ten times. After the completion of the rubbing operation, stain of the rubbed surface of the white paper was visually observed. Prints with no stain were rated good (O), while others were rated (x).

(2) Void resistance

The printed surface of the printed sample was observed by an optical microscope. Prints in which voids (white dots) were not recognized were rated that they have good void resistance (O), while others were rated poor (x).

(3) Grindability of toner

The grindability was evaluated by the quantity (average number of particles) of the toner in the form of fine particles having a diameter of 5 μm or less formed during grinding of the toner. Samples in which the number of the toner in the form of fine particles is 10% or less were rated good (O), while others were rated poor (x).

(4) Stain resistance in printer (clogging of filter of flash fixing device)

After printing 100,000 sheets of paper in case of continuous printing, the state of clogging of the filter of the flash fixing device was visually observed. Prints with no clogging were rated good (O), while others were

rated poor (x).

Table 2 (continued)

Toner component	Manufacturer	Toner 11	Toner 12	Toner 13	Toner 14	Toner 15	Toner 16	Toner 17	Toner 18	Toner 19	Toner 20
#25 (carbon)	Mitsubishi Chemical	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0
ECR181 (magenta)	Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
KEP-S (magnetic powder)	Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0
T-95 (charge controlling agent)	Hodogaya Chemical Co., Ltd.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
Polyester resin	Kao Corp.	86	86.5	72	67	84	84	79	42	42	85
Chloroform-insoluble content in polyester resin		5	5	5	5	5	5	10	10	10	5
Polyetherpolyol resin		0	0	0	0	0	0	0	42	0	0
Styrene-acrylic resin		0	0	0	0	0	0	0	0	42	0
NP105 (polypropylene resin)	Mitsui Chemicals	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Ester type resin (II)	Nippon Oil & Fats Co., Ltd.	1	0.5	15	20	0	0	3	3	3	3
Ester type resin (III)	Nippon Oil & Fats Co., Ltd.	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
Ester type resin (IV)	Nippon Oil & Fats Co., Ltd.	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0
Fixability	Peelability	0	△	0	0	0	0	0	0	0	0
	Rubbing resistance	0	△	0	0	0	0	0	0	0	0
Void resistance		△	△	0	0	0		0	0	0	0
Grindability of toner		0	0	0	x	0	0	0	0	0	0
Stain of printer (clogging of filter)		0	0	△	x	△	x	0	0	0	0

Table 3

Toner component	Manufacturer	Toner 21	Toner 22	Toner 23	Toner 24	Toner 25	Toner 26	Toner 27	Toner 28	Toner 29	Toner 30	Toner 31
#25 (carbon)	Mitsubishi Chemical	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
T-95 (charge controlling agent)	Hodogaya Chemical CO., Ltd.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Polyester resin	Kao Corp.	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84
Chloroform-insoluble content in polyester resin		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
NP105 (polypropylene), number-average molecular weight: 10,000	Mitsui Chemicals	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	2
Ester type resin (II)	Nippon Oil & Fats Co., Ltd.	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0
Comparative Ester type resin (V)	Nippon Oil & Fats Co., Ltd.	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Comparative Ester type resin (VI)	Nippon Oil & Fats Co., Ltd.	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Montan wax KP302	Clariant (Japan) K. K.	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
Montan wax OP	Clariant (Japan) K. K.	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
Polyethylene 100P, number-average molecular weight: 900	Mitsui Chemicals	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0

As is apparent from the results described in Tables 2 and 3, according to the present invention, an electrophotographic toner capable of realizing excellent printing characteristics in a flash fixing system can be obtained.

Example 6

Continuous printing test:

To evaluate printing characteristics of the resin-coated toners 1 to 12 prepared in Examples 3 and 4, a continuous printing test was carried out in the following procedure.

The toner 1 prepared in Example 1 and each of the resin-coated carriers 1 to 12 were mixed to prepare a developing agent having a toner concentration of 4.5% by weight. After modification of a high speed printing machine (F6760D, manufactured by Fujitsu Corp.) with a built-in flash fixing device into that suitable for negatively charging toner, document patterns were continuously printed on plain paper using each developing agent described above. A process speed of the printing machine was 1,200 mm per second and the quantity of the toner consumed was about 1 kg per hour.

In the printing test using each toner, evaluation was carried out with respect to characteristics of the following six items. The results are shown in Table 4 below.

(1) Initial printing

The printing state of the resulting printed sample was visually observed at an initial stage of printing. Prints in which satisfactory printing was carried out were rated good (O), while others were rated poor (x).

(2) Deposition of carrier

To evaluate stain of the printer, it was visually observed whether the carrier is deposited in the printer. Samples in which any deposition was not recognized were rated good (O), while others were rated poor (x).

(3) Life of carrier

Continuous printing was carried out and the number of sheets (unit: ten thousand sheets) achieved up to the life of the carrier was recorded.

5 (4) Problems during life

Continuous printing was carried out up to the life of the carrier, and then the state of the printing density and that of fog were observed and recorded.

(5) Initial charge quantity of carrier

10 An initial charge quantity ($\mu\text{C/g}$) of the carrier was measured and recorded.

(6) Charge quantity during life of carrier

A charge quantity ($\mu\text{C/g}$) during the life of the carrier was measured and recorded.

Table 4

Carrier component	Manufacturer	Carrier 1	Carrier 2	Carrier 3	Carrier 4	Carrier 5	Carrier 6
Silicone resin (SR2411)	TORAY DOW CORNING SILICONE CO., LTD.	99.9	99.5	99	98	95	100
Nigrosine complex-stearic acid mixture (N-11)	Orient Chemical Industries Co., Ltd.	0.1	0.5	1	2	5	-
Nigrosine (EX)	Orient Chemical Industries Co., Ltd.	-	-	-	-	-	-
Mn-Sr ferrite (80 μ m)	Powdertech Co., Ltd.	10000	10000	10000	10000	10000	10000
Copper-zinc ferrite (80 μ m)	Powdertech Co., Ltd.	-	-	-	-	-	-
Magnetite (80 μ m)	Powdertech Co., Ltd.	-	-	-	-	-	-
Iron content (80 μ m)	Powdertech Co., Ltd.	-	-	-	-	-	-

Initial printing	0	0	0	0	0	0
Deposition of carrier	0	0	0	0	0	0
Life of carrier (ten thousand sheets)	30	80	≥ 100	80	20	10
Problem during life	reduction of printing density	reduction of printing density	none	fogging	fogging	reduction of printing density
Initial charge quantity (μ C/g)	20	21	19	18	20	23
Initial charge quantity during life (μ C/g)	35	30	20	14	12	45

Table 4 (continued)

Carrier component	Manufacturer	Carrier 7	Carrier 8	Carrier 9	Carrier 10	Carrier 11	Carrier 12
Silicone resin (SR2411)	TORAY DOW CORNING SILICONE CO., LTD.	99	99.5	95	99	99	99
Nigrosine complex-stearic acid mixture (N-11)	Orient Chemical Industries Co., Ltd.	-	-	-	1	1	1
Nigrosine (EX)	Orient Chemical Industries Co., Ltd.	1	0.5	5	-	-	-
Mn-Sr ferrite (80 μ m)	Powdertech Co., Ltd.	10000	10000	10000	-	-	-
Copper-zinc ferrite (80 μ m)	Powdertech Co., Ltd.	-	-	-	10000	-	-
Magnetite (80 μ m)	Powdertech Co., Ltd.	-	-	-	-	10000	-
Iron content (80 μ m)	Powdertech Co., Ltd.	-	-	-	-	-	10000

Initial printing	O	O	O	O	x (brush-like striation)	x (brush-like striation)
Deposition of carrier	O	O	O	x	O	O
Life of carrier (ten thousand sheets)	20	20	20	-	-	-
Problem during life	reduction of printing density	reduction of printing density	fogging	-	-	-
Initial charge quantity (- μ C/g)	22	23	25	19	23	21
Initial charge quantity during life (- μ C/g)	43	36	12	-	-	-

As is apparent from the results described in Table 4, when using a specific carrier coated with a silicone resin prepared according to the present invention, excellent continuous printing results can be obtained as compared with the case of using a conventional resin-coated carrier.

In case of the resin-coated carrier using magnetite or iron powders having a high carrier magnetic force as a core material, striation (brush-like striation) occurred in the print and satisfactory printing could not be carried out at an initial stage. In case of the resin-coated carrier using copper-zinc ferrite as a core material, since missing of the toner was caused in the printing area by deposition of the carrier, satisfactory printing could not be carried out at an initial stage.

On the contrary, when using the resin-coated carrier using a coating agent prepared by adding a mixture of a nigrosine complex and sodium stearate to a silicone resin, a change in charge quantity with a lapse of time did not occur as shown in Table 4 and, therefore, stable printing could be realized for a long period.

Example 7

Preparation of binder resins 1 to 13:

As described in Table 5 below, a propylene oxide adduct of bisphenol A or an ethylene oxide adduct of bisphenol A (as an alcohol component), terephthalic acid or isophthalic acid (as an acid component) and trimellitic acid (as a crosslinking component) were charged in a glass flask, together with any one of the ester components which contain different esterifying catalysts and have different molecular weight distributions, reacted at 220°C for three hours and 240°C for three hours, and then reacted at the same temperature (240°C) under reduced pressure for two hours to prepare thirteen kinds of binder resins. The molecular weight distribution of the ester components (1) to (5) used in this example was determined from a ratio of a peak height

using a mass spectrograph (manufactured by JEOL Ltd. under the trade name of "SX102A"). As a result, they had the molecular weight distribution as summarized in Table 6 below.

Table 5

Components	Binder resin 1	Binder resin 2	Binder resin 3	Binder resin 4	Binder resin 5	Binder resin 6	Binder resin 7
Chloroform-insoluble content in polyester resin	10	3	20	0	25	10	10
Internally-additive ester (1)	2	2	2	2	2	0.1	10
Internally-additive ester (2)	0	0	0	0	0	0	0
Internally-additive ester (3)	0	0	0	0	0	0	0
Internally-additive ester (4)	0	0	0	0	0	0	0
Internally-additive ester (5)	0	0	0	0	0	0	0

Table 5 (continued)

Components	Binder resin 8	Binder resin 9	Binder resin 10	Binder resin 11	Binder resin 12	Binder resin 13
Chloroform-insoluble content in polyester resin	10	10	10	10	10	10
Internally-additive ester (1)	0	15	0	0	0	0
Internally-additive ester (2)	0	0	2	0	0	0
Internally-additive ester (3)	0	0	0	2	0	0
Internally-additive ester (4)	0	0	0	0	2	0
Internally-additive ester (5)	0	0	0	0	0	2

Table 6

Molecular weight	Internally-additive ester (1)	Internally-additive ester (2)	Internally-additive ester (3)	Internally-additive ester (4)	Internally-additive ester (5)
Low-molecular weight range	1250 - 1390	1050 - 1200	1500 - 1970	800 - 1000	800 - 1200
Ionization efficiency (%)	30	35	30	35	50
Highest peak site	1390 - 1450	1200 - 1250	1970 - 2070	1000 - 1050	1200 - 1250
Ionization efficiency (%)	60	45	55	55	35
High-molecular weight range	1450 - 1550	1250 - 1400	2070 - 2200	1050 - 1300	1250 - 1500
Ionization efficiency (%)	10	20	15	10	15

Example 8

Preparation of toner 32:

As described in Table 7 below, the following toner components were prepared in the amount described below.

Binder resin 1 (prepared in Example 7)	87 parts
Polypropylene resin (weight-average molecular weight: 10,000, manufactured by Mitsui Chemicals under the trade name of "NP105")	1 part
Colorant	Carbon (#25, manufactured by Mitsubishi Chemical) 10 parts
Charge controlling agent	Sulfonic acid polymer (manufactured by Orient Chemical Industries Co., Ltd. under the trade name of "N-01") 2 parts

5

These toner components were preliminary mixed by charging in a ball mill and then the mixture was melted and kneaded in an extruder heated to 160°C. After cooling the kneaded mixture to solidify it, the solid mixture was ground by a hammer mill and then ground into fine powder in a jet mill. The fine powder thus obtained was classified by an air flow classifier, thereby to obtain black fine spherical particles having a volume-average particle diameter of 8.5 μm . To the fine particles of toner thus obtained, 1.5 parts by weight of hydrophobic fine silica particles (manufactured by Clariant Japan Co., Ltd. under the trade name of "H2000/4") were externally added in a Henschel mixer. As a result, an yellow toner in the form of fine spherical particles having an average particle diameter of 8.5 μm . The resulting toner in the form of fine spherical particles is referred to as "toner 32", hereinafter.

10

15

20

Preparation of toners 33 to 55:

25

As described in Table 7 below, twenty-three kinds of toners in the form of spherical fine powders were prepared in the same manner as in case of preparation of the toner 32, except that combinations and amounts of the toner components were changed. The "ester (1)" described in the column of "toner components" is a polyester resin

which was derived from the ester component (1), added as the ester type resin.

Example 9

Preparation of carrier 13:

5 Manganese-strontium (Mn-Sr) ferrite particles having
an average particle diameter of 80 μ m (manufactured by
Powdertech Co., Ltd.) as a carrier core material were
prepared and then the surface of this core material was
coated with a silicone resin (solid content: 20% by
10 weight, manufactured by TORAY DOW CORNING SILICONE CO.,
LTD. under the trade name of "SR2411") in a coating
weight of 0.1% by weight using a fluidized bed. After
the completion of coating, the coated core material was
baked at a temperature of 250°C for three hours. As a
15 result, a Mn-Sr ferrite carrier coated with a silicone
resin was obtained. The resulting carrier is referred to
as "carrier 13", hereinafter.

Example 10

Printing test:

20 To evaluate printing characteristics such as the
fixability of the toners 32 to 55 prepared in Example 8,
a printing test was carried out in the same procedure as
in the printing test described in Example 5.

25 The toner and the carrier 13 coated with a silicone
resin prepared in Example 9 were mixed to prepare
developing agents 32 to 55 having a toner concentration
of 4.5% by weight (see, Table 7 below).

30 After modification of a high speed printing machine
(F6760D, manufactured by Fujitsu Corp.) with a built-in
flash fixing device into that suitable for a negatively
charging toner, document patterns were continuously
printed on plain paper using each developing agent
described above. A process speed of the printing machine
was 1,200 mm per second and the quantity of the toner
35 consumed was about 1 kg per hour.

 In the printing test using each developing agent,
evaluation was carried out with respect to

characteristics of the following four items. The results are shown in Table 7 below.

(1) Fixability (peelability)

5 The fixability was evaluated from the degree of the durability to a peeling treatment of toner printing. After sticking Mending Tape (manufactured by Sumitomo 3M) on the printed surface of the printed sample while applying a load of 600 g, the tape was peeled off. After peeling off the tape, a change in printing density was
10 measured by an optical densitometer. Prints with a change in printing density of 15% or less were rated that they have permissible fixability (expressed by the symbol Δ in the tables), prints with a change in printing density of 10% or less were rated that they have good
15 fixability (O), prints with a change in printing density of 5% or less were rated that they have excellent fixability (\odot), and others were rated poor (x).

(2) Void resistance

20 The printed surface of the printed sample was observed by an optical microscope. Prints in which slight voids (white dots) were recognized were rated that they have permissible void resistance (Δ), prints in which voids were not recognized were rated that they have good fixability (O), and others were rated poor (x).

25 (3) Grindability of toner

The grindability was evaluated by the quantity (average number of particles) of the toner in the form of fine particles having a diameter of 5 μ m or less formed during grinding of the toner. Samples in which the
30 number of the toner in the form of fine particles is 15% or less were rated pass (Δ), samples in which the number of the toner in the form of fine particles is 10% or less were rated good (O), and others were rated poor (x).

35 (4) Printer stain resistance (clogging of filter of flash fixing device)

After printing 100,000 sheets of paper by continuous printing, the state of clogging of the filter of the flash fixing device was visually observed. Prints with slight clogging were rated pass (Δ), prints with no
5 clogging were rated good (O), and others were rated poor (x).

Table 7

Toner component	Manufacturer	Toner 32 Binder resin 1 87	Toner 33 Binder resin 2 87	Toner 34 Binder resin 3 87	Toner 35 Binder resin 4 87	Toner 36 Binder resin 5 87	Toner 37 Binder resin 6 87	Toner 38 Binder resin 7 87	Toner 39 Binder resin 8 87
Binder resin	Kao Corp.								
	Kao Corp.								
#25 (carbon)	Mitsubishi Chemical	10	10	10	10	10	10	10	10
N-01 (charge controlling agent)	Orient Chemical Industries Co., Ltd.	2	2	2	2	2	2	2	2
NP 105 (polypropylene)	Mitsui Chemicals	1	1	1	1	1	1	1	1
Carnauba wax	Kato Yoko K. K.	0	0	0	0	0	0	0	0
550P (polypropylene)	Sanyo Chemical Ind.	0	0	0	0	0	0	0	0
660P (polypropylene)	Sanyo Chemical Ind.	0	0	0	0	0	0	0	0
Ester (1)	Nippon Oil & Fats Co., Ltd.	0	0	0	0	0	0	0	0
Developing agent		Develo- ping agent 32	Develo- ping agent 33	Develo- ping agent 34	Develo- ping agent 35	Develo- ping agent 36	Develo- ping agent 37	Develo- ping agent 38	Develo- ping agent 39
Toner concentration		4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
Fixability	Peelability	O	O	△	O	△	△	⊙	x
Void resistance		O	△	O	x	O	O	O	O
Grindability of toner		O	O	△	O	x	O	O	O
Stain of printer (clogging of filter)		O	O	O	O	O	O	△	O

Table 7 (continued)

Toner component	Manufacturer	Toner 40	Toner 41	Toner 42	Toner 43	Toner 44	Toner 45	Toner 46	Toner 47
Binder resin	Kao Corp.	Binder resin 8 85	Binder resin 8 77	Binder resin 9 87	Binder resin 9 20	Binder resin 10 87	Binder resin 11 87	Binder resin 12 87	Binder resin 13 87
	Kao Corp.				Binder resin 8 67				
#25 (carbon)	Mitsubishi Chemical	10	10	10	10	10	10	10	10
N-01 (charge controlling agent)	Orient Chemical Industries Co., Ltd.	2	2	2	2	2	2	2	2
NP 105 (polypropylene)	Mitsui Chemicals	1	1	1	1	1	1	1	1
Carnauba wax	Kato Yoko K. K.	0	0	0	0	0	0	0	0
550P (polypropylene)	Sanyo Chemical Ind.	0	0	0	0	0	0	0	0
660P (polypropylene)	Sanyo Chemical Ind.	0	0	0	0	0	0	0	0
Ester (1)	Nippon Oil & Fats Co., Ltd.	2	10	0	0	0	0	0	0
Developing agent		Develo- ping agent 40 4.5%	Develo- ping agent 41 4.5%	Develo- ping agent 42 4.5%	Develo- ping agent 43 4.5%	Develo- ping agent 44 4.5%	Develo- ping agent 45 4.5%	Develo- ping agent 46 4.5%	Develo- ping agent 47 4.5%
Toner concentration									
Fixability	Peelability	O	⊙	⊙	O	O	△	O	O
Void resistance		O	O	O	O	O	O	O	O
Grindability of toner		O	O	O	O	O	O	O	O
Stain of printer (clogging of filter)		O	△	x	O	△	O	x	x

Table 7 (continued)

Toner component	Manufacturer	Toner 48	Toner 49	Toner 50	Toner 51	Toner 52	Toner 53	Toner 54	Toner 55
Binder resin	Kao Corp.	Binder resin 6 85	Binder resin 2 87.9	Binder resin 2 83	Binder resin 2 78	Binder resin 2 87	Binder resin 2 87	Binder resin 2 87	Binder resin 2 87
	Kao Corp.								
#25 (carbon)	Mitsubishi Chemical	10	10	10	10	10	10	10	10
N-01 (charge controlling agent)	Orient Chemical Industries Co., Ltd.	2	2	2	2	2	2	2	2
NP 105 (polypropylene)	Mitsui Chemicals	1	0.1	5	0	10	0	0	0
Carnauba wax	Kato Yoko K. K.	0	0	0	0	0	1	0	0
550P (polypropylene)	Sanyo Chemical Ind.	0	0	0	0	0	0	1	0
660P (polypropylene)	Sanyo Chemical Ind.	0	0	0	0	0	0	0	1
Ester (1)	Nippon Oil & Fats Co., Ltd.	2	0	0	0	0	0	0	0
Developing agent		Developing agent 48	Developing agent 49	Developing agent 50	Developing agent 51	Developing agent 52	Developing agent 53	Developing agent 54	Developing agent 55
Toner concentration		4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
Fixability	Peelability	○	△	○	△	◎	◎	○	○
Void resistance		○	○	○	○	○	○	○	○
Grindability of toner		○	△	○	×	○	○	○	○
Stain of printer (clogging of filter)		○	○	△	○	×	×	△	×

Example 11

Continuous printing test:

To evaluate lifetime characteristics of the developing agents 32, 37 to 43 and 46 prepared in Example 8, a continuous printing test was carried out using the following procedure.

The toner corresponding to each developing agent and the resin-coated carrier 13 were mixed to prepare a developing agent having a toner concentration of 4.5% by weight. After modification of a high speed printing machine (F6760D, manufactured by Fujitsu Corp.) with a built-in flash fixing device into that suitable for negatively charging toner, document patterns were continuously printed on plain paper using each developing agent prepared described above. A process speed of the printing machine was 1,200 mm per second and the quantity of the toner consumed was about 1 kg per hour.

In the printing test using each toner, evaluation was carried out with respect to characteristics of the following five items. The results are shown in Table 8 below.

(1) Life of carrier

Continuous printing was carried out and the number of sheets (unit: ten thousand sheets) achieved during the life was recorded. The life was evaluated depending on the time when a change in charge quantity is reduced to half of an initial value.

(2) Judgment of life

The life was judged depending on the number of sheets achieved during the life of the developing agent. Samples in which the life of the developing agent is 1,500,000 or more were rated excellent (◎), samples in which the life of the developing agent is 1,000,000 or more were rated excellent (○), and others were rated (×).

(3) Problems during life

Continuous printing was carried out up to the life, and then the state of the printing density and that of fogging during the life were observed and recorded.

(4) Initial charge quantity of carrier

- 5 An initial charge quantity ($\mu\text{C/g}$) of the carrier was measured and recorded.

(5) Charge quantity during the life of carrier

A charge quantity ($\mu\text{C/g}$) during the life of the carrier was measured and recorded.

Table 8

Developing agent	Developing agent 32	Developing agent 37	Developing agent 38	Developing agent 39	Developing agent 40	Developing agent 41	Developing agent 42	Developing agent 43	Developing agent 46
Toner concentration	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
Life of carrier (sheets)	$\geq 1,500,000$	$\geq 1,500,000$	1,200,000	$\geq 1,500,000$	1,100,000	600,000	900,000	$\geq 1,500,000$	1,400,000
Judgment of life	⊙	⊙	○	⊙	○	×	×	⊙	○
Problem during life	-	-	fogging	-	fogging	fogging	fogging	-	fogging
Initial charge quantity ($\mu\text{C/g}$)	20	21	22	20	19	19	20	21	21
Initial charge quantity during life ($\mu\text{C/g}$)	18	18	13	17	10	9	10	17	13

As is apparent from the results described in Tables 7 and 8, if the ester component is introduced in the molecule of the polyester resin according to the present invention, the fixability and void resistance are effectively improved, however, the life tends to be short as compared with the case where no ester component is introduced. The reason of this tendency is as follows. That is, it is difficult to disperse the ester component in the preparation of the toner because of a small molecular weight of the ester component and poor compatibility with the polyester resin, resulting in filming to the carrier. Therefore, it can be confirmed that the addition (internal addition) of the ester component in the polyester resin is effective for prolongation of the life. This is because the dispersibility is improved by an improvement in compatibility with the polyester resin, thereby to effectively prevent filming of the carrier.

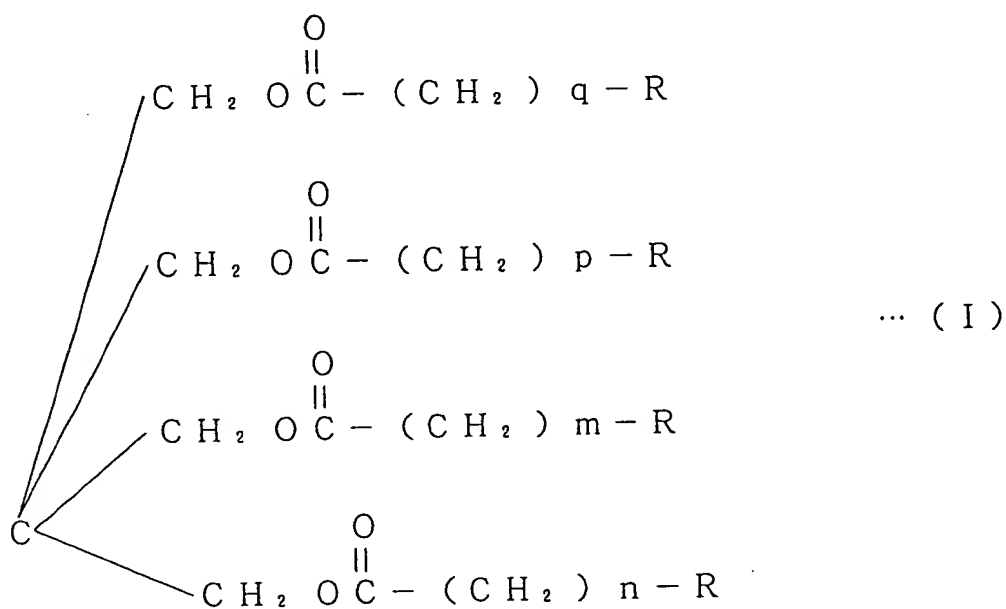
20 Industrial Applicability

As described above, the electrophotographic toner of the present invention can realize excellent fixing strength of the toner and prevent the occurrence of voids peculiar to flash fixation and the occurrence of fuming and odor during the fixation, and also which can be prepared in an efficient and stable manner without causing stain of a printing apparatus and clogging of a desmoking/deodorizing filter due to sublimation of a toner component and is stable for a long period. This electrophotographic toner is best suited for use in an electrophotographic process employing a flash fixing system. When using the toner of the present invention, fuming occurred in case of flash fixation using a conventional toner can be prevented and, therefore, it is made possible to eliminate an unpleasantness, such as an odor generated on fuming, and to eliminate a complicated operation such as the replacement of the filter.

CLAIMS

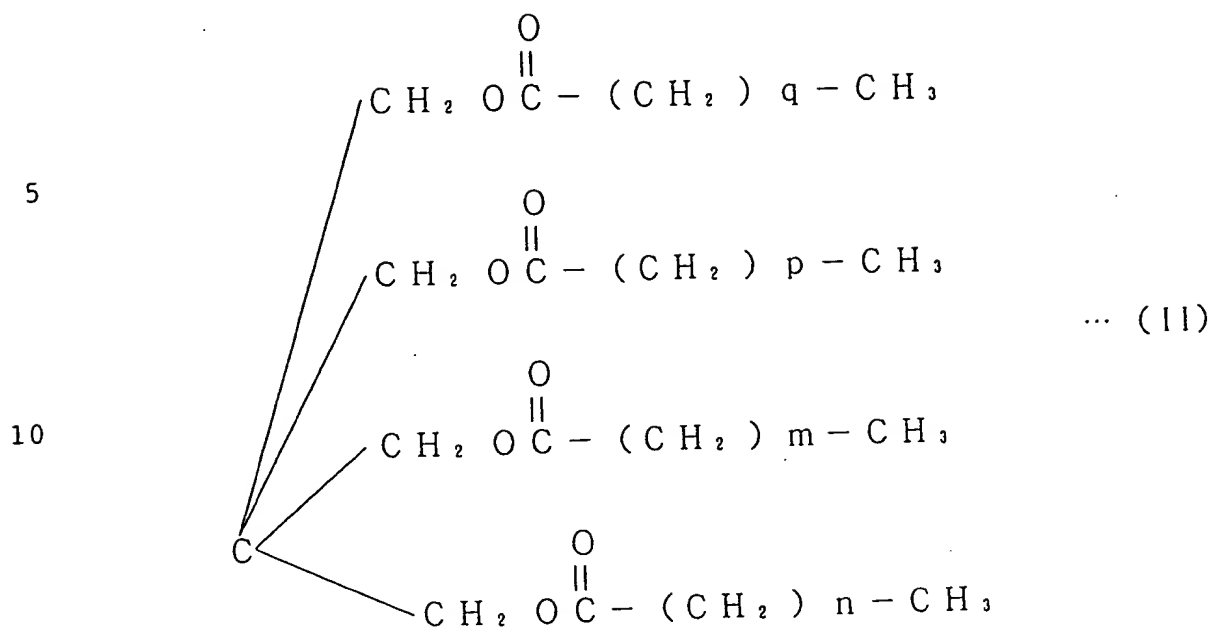
1. An electrophotographic toner comprising a binder resin and a colorant, which is used in electrophotographic process employing a flash fixing system for fixation of a transferred toner image, wherein the binder resin is a polyester resin which partially contains a chloroform-insoluble content; and

the toner contains a polypropylene resin and an ester type resin represented by the following formula (I):



wherein p, q, m and n each represents a positive integer of 16 to 22 and R may be the same or different and each represents a hydrogen atom or a lower alkyl group having 1 to 4 carbon atoms.

2. An electrophotographic toner according to claim 1, wherein the ester type resin (I) is represented by the following formula (II):



wherein p, q, m and n are as defined above, and has a weight-average molecular weight within a range from 1,350 to 1,450.

3. An electrophotographic toner according to claim 1, wherein the number-average molecular weight of the polypropylene resin is 5,000 or more.

4. An electrophotographic toner according to claim 1, wherein the ester type resin (I) contains, as a principal component, a component which has a molecular weight distribution within a range from 1,200 to 1,500 in a molecular weight distribution as determined by mass spectrometric analysis and also has one peak in the range, while an ionization efficiency of a component having a molecular weight within a range from 1,420 to 1,430 is 45% or more and an ionization efficiency of a component having a molecular weight of 1,350 or less is 10% or more.

5. An electrophotographic toner according to claim 1, which contains the chloroform-insoluble content of the polyester resin in the amount within a range from 50 to 95% by weight based on the total weight of the toner, the polypropylene resin in the amount within a range from 0.1

to 5% by weight based on the total weight of the toner, and the ester type resin (I) in the amount within a range from 0.5 to 15% by weight based on the total weight of the toner.

5 6. A method of forming an image by means of an electrophotographic process which comprises the steps of forming an electrostatic latent image by image exposure, visualizing the electrostatic latent image by development, transferring the visualized image onto the recording medium and fixing the transferred image, 10 wherein

 a developing agent containing the electrophotographic toner of any one of claims 1 to 5 is used in the step of developing the electrostatic latent 15 image; and

 a flash fixing system is used as the toner fixing system in the step of fixing the toner image after transferring the toner image, which has been visualized by the use of the developing agent, onto the recording 20 medium.

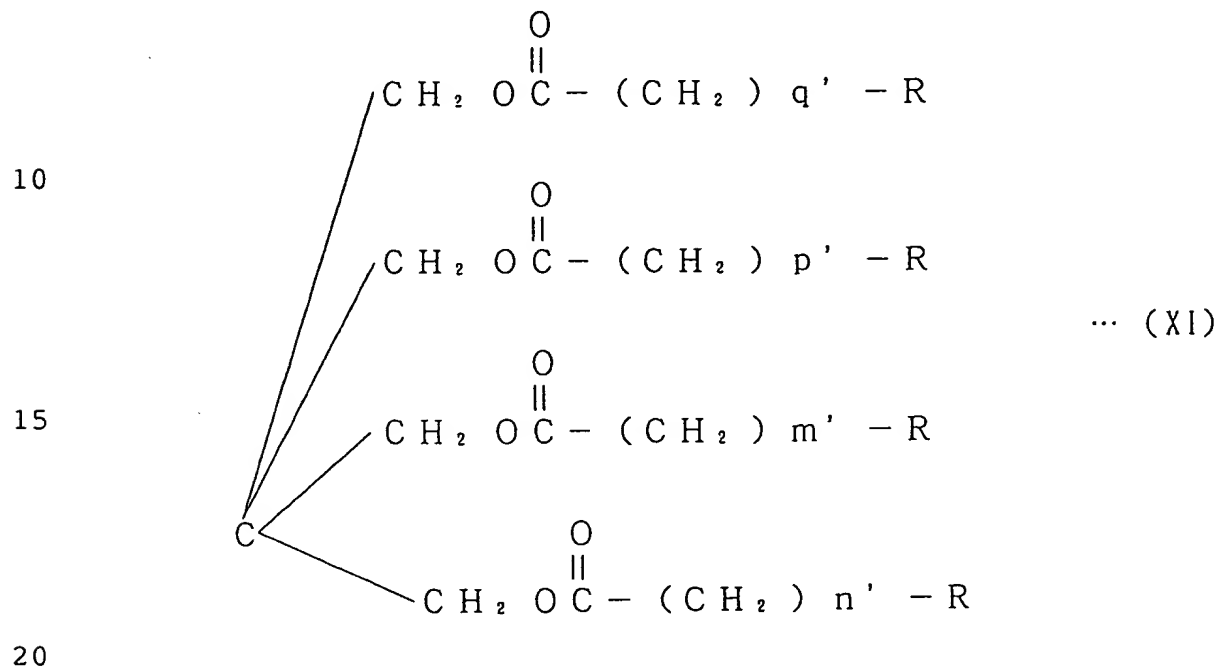
 7. An image forming method according to claim 6, wherein the developing agent is a two-component developing agent and contains a combination of the electrophotographic toner and a carrier prepared by 25 coating the surface of a core material with a resin.

 8. An image forming method according to claim 7, wherein the resin-coated carrier contains doped manganese and/or doped strontium as a carrier core material and the surface of the carrier is coated with a coating agent 30 containing a silicone resin as a principal component.

 9. An image forming method according to any one of claims 6 to 8, wherein the energy of the flashtube is within a range from 0.5 to 3.0 J/cm² and the duration of the flash is within a range from 500 to 3,000 μs in the 35 flash fixing step.

 10. An electrophotographic toner comprising a binder resin and a colorant, which is used in

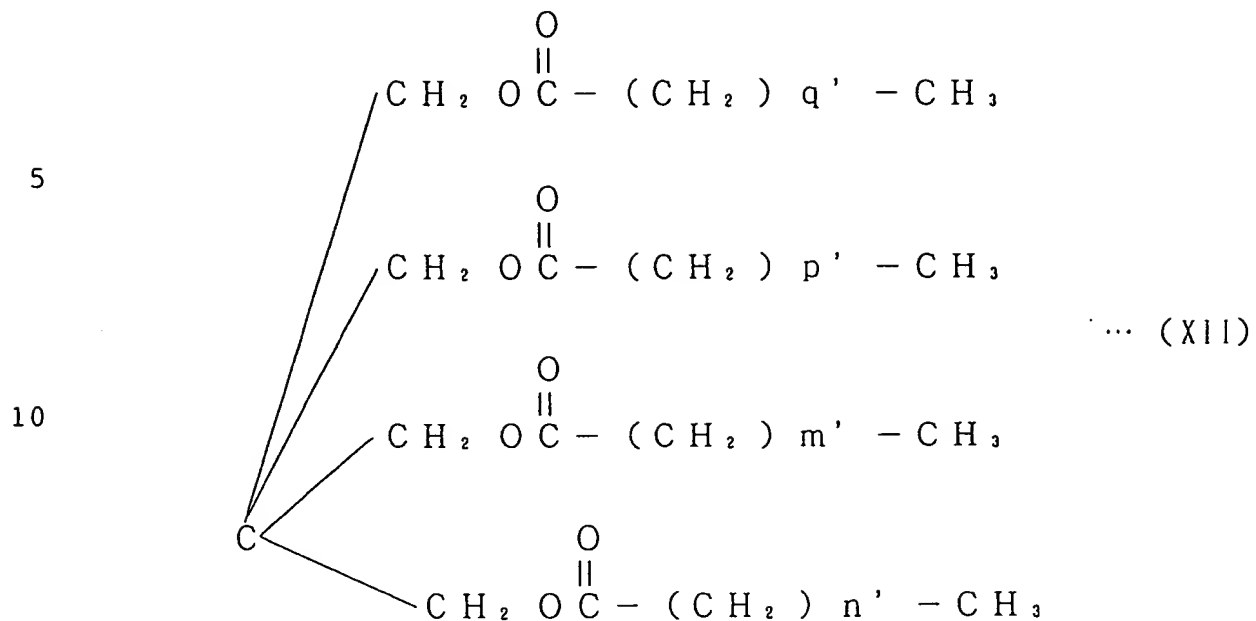
electrophotographic process employing a flash fixing system for fixation of a transferred toner image, wherein the binder resin is a polyester resin which contains an ester component represented by the following formula (XI):



wherein p' , q' , m' and n' each represents a positive integer of 16 to 30 and R may be the same or different and each represents a hydrogen atom or a lower alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, and contains at least a chloroform-insoluble content; and

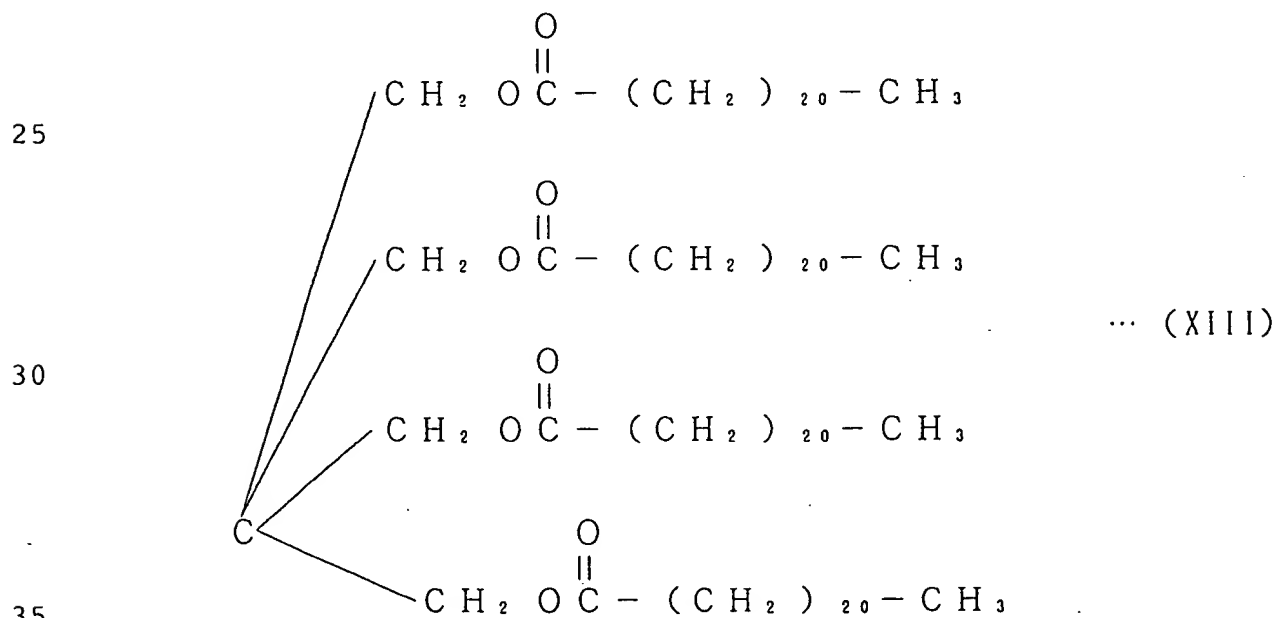
the toner optionally contains an ester type resin represented by the above formula (XI).

11. An electrophotographic toner according to claim 10, wherein the ester component (XI) is represented by the following formula (XII):



wherein p' , q' , m' and n' are as defined above, and has a weight-average molecular weight within a range from 1,200 to 2,200.

12. An electrophotographic toner according to claim 11, wherein the ester component (XII) is represented by the following formula (VIII).



13. An electrophotographic toner according to claim

10, wherein the ester component (XI) is introduced in the step of polymerizing the polyester resin.

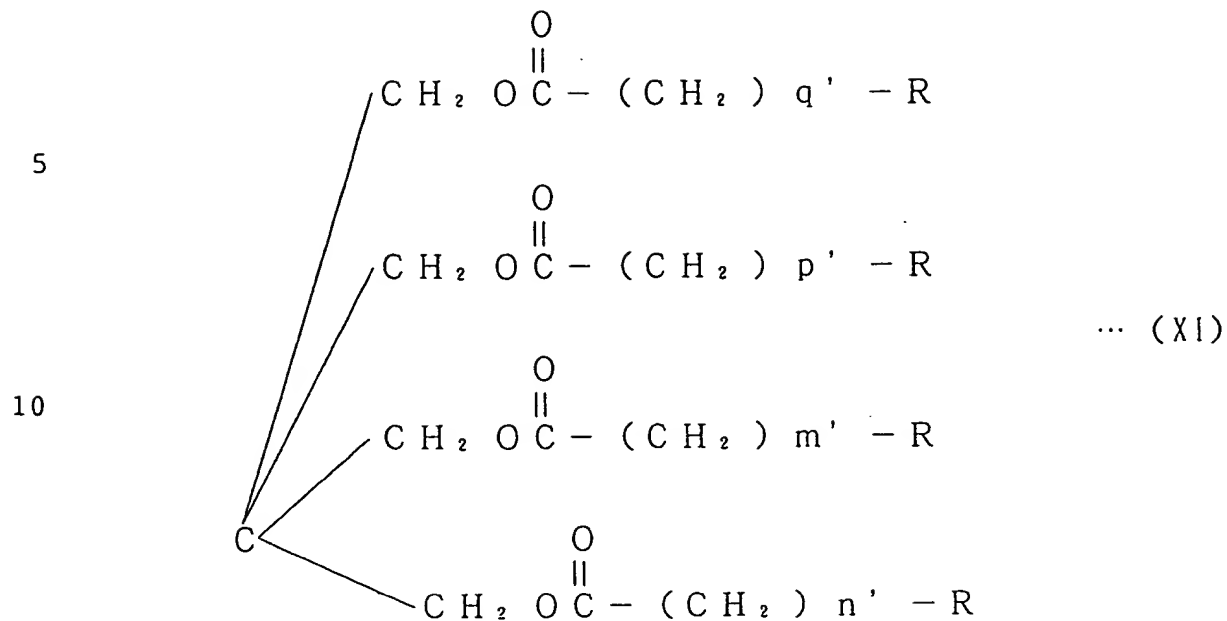
14. An electrophotographic toner according to claim 10, in which said polyester resin contains the ester component (XI) in the amount within a range from 0.1 to 10% by weight based on the total weight of the toner and the chloroform-insoluble content in the amount within a range from 3 to 20% by weight based on the total weight of the toner.

15. An electrophotographic toner according to claim 10, wherein in said polyester resin, the ester component (XI) contains, as a principal component, a component which has a molecular weight distribution within a range from 1,200 to 2,200 in a molecular weight distribution as determined by mass spectrometric analysis and also has at least one maximum peak in the range, while an ionization efficiency of the maximum peak is 45% or more based on the entire component.

16. An electrophotographic toner according to any one of claims 10 to 15, which contains the polypropylene resin in the amount within a range from 0.1 to 5% by weight based on the total weight of the toner.

17. An electrophotographic toner according to claim 16, wherein the number-average molecular weight of the polypropylene resin is 5,000 or more.

18. An electrophotographic toner comprising a binder resin and a colorant, which is used in electrophotographic process employing a flash fixing system for fixation of a transferred toner image, wherein the binder resin is a polyester resin which contains an ester component represented by the following formula (XI):



wherein p' , q' , m' and n' each represents a positive integer of 16 to 30 and R may be the same or different and each represents a hydrogen atom or a lower alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, and contains at least a chloroform-insoluble content;

the polyester resin contains at least a resin containing the ester component (XI) in the amount of 10% by weight or more; and

the toner optionally contains an ester type resin represented by the formula (XI).

19. A method of forming an image by means of an electrophotographic process which comprises the steps of forming an electrostatic latent image by image exposure, visualizing the electrostatic latent image by development, transferring the visualized image onto the recording medium and fixing the transferred image, wherein

a developing agent containing the electrophotographic toner of any one of claims 10 to 18 is used in the step of developing the electrostatic latent image; and

a flash fixing system is used as the toner

fixing system in the step of fixing the toner image after transferring the toner image, which has been visualized by the use of the developing agent, onto the recording medium.

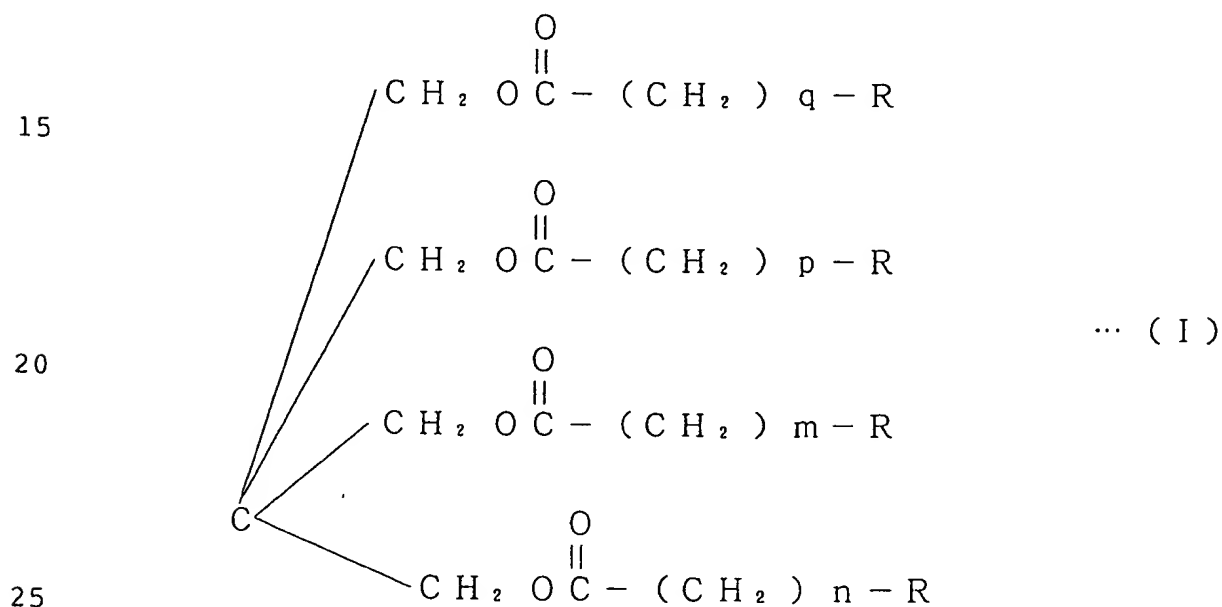
5 20. An image forming method according to claim 19, wherein the developing agent is a two-component developing agent and contains a combination of the electrophotographic toner and a carrier prepared by coating the surface of a core material with a resin.

10 21. An image forming method according to claim 20, wherein the resin-coated carrier contains doped manganese and/or doped strontium as a carrier core material and the surface of the carrier is coated with a coating agent containing a silicone resin as a principal component.

15 22. An image forming method according to any one of claims 19 to 21, wherein the energy of the flashtube is within a range from 0.5 to 3.0 J/cm² and duration of the flashlight is within a range from 500 to 3,000 μ s in the flash fixing step.

ABSTRACT

An electrophotographic toner comprising a binder resin and a colorant, which is used in electrophotographic process employing a flash fixing system for fixation of a transferred toner image, wherein the binder resin is a polyester resin which partially contains a chloroform-insoluble content; and the toner contains a polypropylene resin and an ester type structure resin represented by the following formula (I):



wherein p, q, m and n each represents a positive integer of 16 to 22 and R may be the same or different and each represents a hydrogen atom or a lower alkyl group having 1 to 4 carbon atoms. The electrophotographic toner is capable of remarkably enhancing the fixation strength of the toner and inhibiting the occurrence of voids during the printing and the occurrence of fuming and odor during the fixation.

Fig.1

